

高压调控手性二维钙钛矿光学性质

赵 帅, 戴深宇

(季华实验室 光电技术研究部, 广东 佛山 528200)

摘要: 手性二维钙钛矿是一类具有非中心对称结构的低维钙钛矿材料, 兼具低维钙钛矿和手性材料的优点, 可用于产生非线性光学效应。通过高压技术可以实现低维钙钛矿各种光学性质的调控, 然而目前对手性二维钙钛矿高压光学性质, 特别是高压下非线性光学效应的研究则鲜有报道。利用金刚石对顶砧技术研究了高压对手性二维钙钛矿材料 (*R*-, *S*-)CIPEA₂PbI₄ 的 PL 光谱、吸收光谱和二次谐波效应的影响。结果表明, 随着压强的增大, 材料的 PL 光谱强度先增大到 1 GPa 的峰值, 随后逐渐减弱直至 6 GPa 左右消失, 同时峰值波长 507 nm 红移到 568 nm。高压吸收谱表明手性钙钛矿在 6 GPa 附近吸收边存在突变。高压下激光二次谐波信号强度随压强的增大而逐渐减小, 在 6 GPa 附近明显减弱。这些结果表明高压是一种调控二维手性钙钛矿光学性质的有效手段, 对其未来在发光和近红外频率转换等器件中的应用提供了基础。

关键词: 高压; 二次谐波生成; 金刚石对顶砧; 手性二维钙钛矿

中图分类号: O433 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20220211

Tuning the optical properties of chiral two-dimensional perovskites by high pressure

Zhao Shuai, Dai Shenyu

(Department of Photoelectric Technology, Jihua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: Chiral two-dimensional perovskites are a class of low-dimensional perovskite materials with noncentrosymmetric structures. It combines the advantages of low-dimensional perovskites and chiral materials and thus can be used to produce nonlinear optical effects. Various optical properties of low-dimensional perovskites have been reported to be regulated by high-pressure technology. However, there are few reports on the high-pressure optical properties of chiral two-dimensional perovskites, especially the nonlinear optical effect under high pressure. The PL spectrum, absorption spectrum and second harmonic effect (SHG) of a high-pressure chiral two-dimensional perovskite material (*R*-, *S*-)CIPEA₂PbI₄ were studied by the diamond anvil cell technique. The results show that with increasing pressure, the PL spectral intensity of the material first increases to a peak of 1 GPa and then decreases gradually until it disappears at approximately 6 GPa, and the peak wavelength shifts from 507 nm to 568 nm. The high-pressure absorption spectra show that there is a sudden change in the absorption edge of the chiral perovskite at approximately 6 GPa, indicating the occurrence of a phase transition. Under high pressure, the intensity of the laser second harmonic signal decreases gradually with increasing pressure and significantly changes near a pressure of 6 GPa. These results show that high pressure is an effective

收稿日期: 2022-03-22; 修订日期: 2022-05-07

基金项目: 季华实验室项目基金 (X210091TC21J)

作者简介: 赵帅, 男, 副研究员, 博士, 主要从事激光光学方面的研究。

way to regulate the optical properties of two-dimensional chiral perovskites, which provides a basis for their future applications in luminescence, near-infrared frequency conversion and other devices.

Key words: high pressure; second-harmonic generation; diamond anvil cell; chiral 2D perovskites

0 引言

近年来,手性二维钙钛矿作为一种结合了低维钙钛矿和手性有机分子优点的新型材料受到了广泛的关注^[1-3]。相比传统 ABX₃ 型的三维体结构金属卤化物钙钛矿,低维钙钛矿具有高发光量子效率、强量子限域效应、高吸收系数和良好的稳定性等许多优点^[4],在 LED^[5]、光电探测^[6-7]、太阳能电池^[8] 等光电器件中有广泛的应用前景。但是这些材料通常具有中心对称的结构,这限制了它们在非线性光学、自旋电子器件等领域中的应用^[9]。当使用带有手性的有机分子作为二维钙钛矿的有机插层材料时,晶体结构的空反演对称性被破坏,获得的材料具有整体手性的特点,因此被称为手性二维钙钛矿。它们不仅具有低维钙钛矿的优点,还具有许多独特的性质,如圆二色光谱(CD)^[10]、圆偏振发光(CPL)^[11]、二次谐波生成(SHG)^[12]、铁电性^[13]等,因此有望应用于下一代光电器件。2003年,Billing等人就已经报道了一种手性卤化物钙钛矿^[14]。但是直到2017年,Moon等人才对手性钙钛矿材料的手性光学性质进行了系统的研究^[15]。自此,手性钙钛矿开始成为一个研究热点,大量的手性钙钛矿被合成,并确定它们在圆偏振光发射、检测和自旋电子学中的潜在应用。国内南开大学^[1,16]、天津大学^[17]、华中科技大学^[2,18]、中国科学院福建物质结构研究所^[19]等许多团队在手性钙钛矿材料方面已经进行了大量研究。

压强作为热力学的一个独立变量,对材料的物性有重要影响。得益于金刚石对顶砧高压技术的发展,压强已经成为研究材料结构和光电性质的一种有利手段。由于钙钛矿材料具有“柔软”的晶格结构,它们对压强十分敏感,因此容易在高压下表现出许多新的性质^[20]。早期对钙钛矿材料的高压研究主要集中在结构和一些基本物理性质上,2007年,Swainson等人利用高压中子衍射技术研究了铅基钙钛矿 MAPbBr₃ 中的相变^[21]。直到2015年之后,对高压下钙钛矿的光电性质的研究才取得飞跃式的发展。2016年,

Malavasi等人通过同步辐射 X 射线衍射和 PL 光谱,发现压强能改变 MAPbI₃ 的电子结构^[22]。2017年,Karunadasa 等人在提出用高压可以改变低维钙钛矿材料的电子结构,获得新的性能^[20]。2019年,休斯顿大学秦昭君、戴深宇等人利用高压研究了低维钙钛矿 Cs₂PbBr₅ 和 Cs₄PbBr₆ 中的发光中心,发现其中含有的 CsPbBr₃ 杂质是其高荧光量子效率的主因^[23]。目前国内在钙钛矿材料的高压研究中处在领先地位。2018年,吉林大学在低维钙钛矿中发现压制发光现象(PIE)^[24]。2020年,北京高压科学中心提出高压装置中的发光量子效率表示,发现高压可以显著提高材料的发光效率^[25]。2021年,南方科技大学发现零维 Cs₂InBr₅·H₂O 在高压下存在与激励相关的发光调控^[26]。由于手性二维钙钛矿的手性来自材料结构,因此高压作用也会对其光电性质和非线性效应造成影响,然而目前鲜有手性钙钛矿的高压研究报道。引入压力作为研究钙钛矿性质的新视角,以高压技术实现对材料光电性质的调控,可以让大家进一步的理解晶体结构和光电性质之间的联系,并为改善钙钛矿材料的各项性能提供了方向。通过掺杂、机械形变、缺陷等手段可以在材料中引入局部“高压”状态,用迅速降压等手段也可以实现高压相的截留,使材料在常压下保留高压相,从而改善常压下材料的光电性能^[27]。

文中研究了高压对手性二维钙钛矿 (*R*-, *S*-) CIPEA₂PbI₄ 及其外消旋结构 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 的光学性质和二次谐波效应的影响。利用溶液结晶方法制备了手性二维和外消旋晶体,XRD 结果表明了晶体纯相。利用金刚石对顶砧装置结合微区光谱测试系统,测试了高压下晶体的 PL 光谱变化,发现高压下手性钙钛矿的发光与外消旋结构有显著差异,这是由于有机插层中手性胺分子的排列不同导致的结构稳定性差异引起的。高压吸收谱表明手性钙钛矿在 6 GPa 附近吸收边存在突变,对应 PL 光谱减弱为零的压强,表明可能存在的结构变化,而外消旋结构的吸收边不存在突变。高压 SHG 的信号强度随压强的增大而逐渐减小,在 6 GPa 附近明显减弱,对应吸收边

突变的位置。这些结果表明高压是一种调控手性二维钙钛矿光学性质的有效手段,对其未来在发光和近红外频率转换等器件中的应用提供了基础。

1 实验部分

1.1 样品制备

对比文献中报道的方法^[28],选择化学构成相同但手性不同的 (*R*)-(+)-1-(4-氯苯基)乙胺 (*R*-CIPEA) 和 (*S*)-(-)-1-(4-氯苯基)乙胺 (*S*-CIPEA) 作为有机插层材料,采用溶液法降温结晶的过程制备了不同手性 (*R*, *S*) 和外消旋 (*rac*) 的二维钙钛矿材料。具体步骤如下:首先将 223.2 mg 的 PbO 粉末加入 1 mL 的次磷酸水溶液和 5 mL 氢碘酸混合物中,加热至 200 °C,待完全溶解。对于不同手性的材料,分别加入 270 μL 的 *R*-CIPEA, *S*-CIPEA 和 *rac*-CIPEA 溶液,得到对应的淡黄色澄清溶液,降低温度,直到橙色晶体结晶析出。通过控制降温速度和时间,可以获得毫米级尺寸黄色层状晶体。最后将析出的晶体在氯苯中清洗,去除残留表面的杂质。

1.2 高压光学实验

利用金刚石对顶砧技术实现了样品在高压下的原位光学性质和非线性效应的测试。实验中使用了砧面 500 μm 的超低荧光金刚石,在预压至 40 μm 的不锈钢垫片中心钻一个直径 150 μm 的孔作为密封腔室。由于制备的二维钙钛矿 $\text{CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 是毫米尺寸的层状晶体,使用胶带将其剥离成厚度合适的片状晶体,破碎后在显微镜下挑选合适尺寸 (50~100 μm) 的微晶和作为压力标定材料的红宝石微球封入腔室中,采用低粘度 (10 cst) 的硅油作为传压介质,以保证加压过程中的静水压条件。图 1 给出了所使用的压机图片和加压腔室的显微图片。所有实验均在室温下进行。

原位光学和非线性效应实验在一个商用微区光谱测试系统中完成 (迈塔光电 ScanPro Advance 高分辨多物理量测试系统),测试光路如图 1(c) 所示。发光光谱 (PL) 测试中使用最大功率 20 mW 的 405 nm 连续波激光器作为激发光源,经 20× 的长焦消色差物镜 (Olympus, SLMPlan 20×) 汇聚到样品上。样品的发光被相同的物镜收集到光纤光谱仪中测出 PL 光谱。

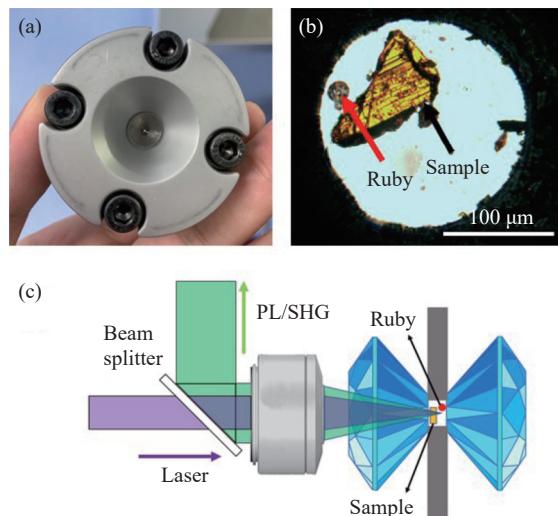


图 1 (a) 金刚石压机照片; (b) 加压腔室的显微照片; (c) 高压微区光谱测试示意图

Fig.1 (a) Photograph of diamond anvil cell; (b) Micrograph of high pressure cavity; (c) Schematic diagram of high pressure microscopy spectral measurements

拉曼光谱测试使用相同的光路,用 785 nm 的连续波激光器作为激发光源以避免样品中背景荧光的影响。SHG 测试使用相同的光路,用了一个定制的波长 1064 nm 的皮秒激光器作为激励源,最大功率 18 mW,经 50×消色差物镜 (Olympus, SLMPlan 50×) 聚焦到样品中,产生的 SHG 信号经相同的物镜被光谱仪收集。吸收光谱测试中使用卤素灯作为光源,通过透镜从底部汇聚到样品上,透射光经过相同光路被物镜 20×物镜收集,得到透射光谱 T ,再由公式 $A = -\lg(T)$ 得到吸收光谱。

2 结果与讨论

制备的 (*R*-, *S*-) $\text{CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 样品的晶格结构如图 2(a) 所示,属于非中心对称空间群 $P1$,它们具有镜像对称的特点,其中的发光层 $[\text{PbI}_6]$ 八面体被有机层隔开,形成准二维结构。而外消旋样品 *rac*- $\text{CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 的晶格空间群属于中心对称的 $P2_1/c$ 。手性胺的存在破坏了晶格的空间对称性,使形成的钙钛矿表现出整体手性的特点,并能产生非线性光学效应。

通过 X 射线衍射实验验证了制备的晶体的纯度,图 2(b) 给出了不同手性和外消旋样品对应的 XRD 图,表现为一系列等间距的衍射峰,对应晶体中

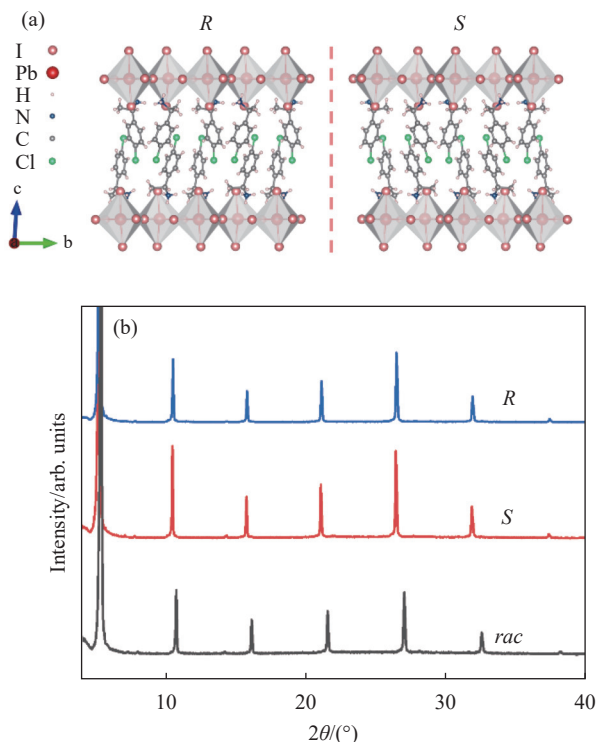


图 2 (a) (*R*-, *S*-) CIPEA₂PbI₄ 的晶格结构; (b) *R*-CIPEA₂PbI₄, *S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 的 XRD 结果

Fig.2 (a) Crystal structure of *R*- and *S*-CIPEA₂PbI₄; (b) XRD results of *R*-CIPEA₂PbI₄, *S*-CIPEA₂PbI₄ and *rac*-CIPEA₂PbI₄

(001)、(002)、(003)、(004)、(005)、(006) 等晶面, 与文献报道的位置一致。对比 *R*、*S* 和外消旋样品的 XRD 结果还可以发现: (1) *R*、*S* 样品的衍射峰位置几乎相同, 这表明它们具有相同的晶格常数, 在不区分手性的测试中将表现出相同的性质; (2) *rac* 样品的衍射峰角度略大于同样条件的手性样品, 这表明 *rac* 样品的晶面间距更小, 同等条件下具有更小晶胞体积, 这是由于交错排列的 *R*-CIPEA 和 *S*-CIPEA 构成的晶胞有机层相比由单一 *R*-CIPEA 或 *S*-CIPEA 构成的有机层更紧凑。

首先对比了手性和非手性钙钛矿材料在高压下的光学性质差异。图 3(a)~(b) 给出了测试得到的高压下 *S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 样品的 PL 光谱, 由于 *R*-CIPEA₂PbI₄ 和 *S*-CIPEA₂PbI₄ 的光谱行为相同, 因此不再展示。可以发现, 两种样品的 PL 都随压强发生明显变化。在常压时, *S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 的光谱类似, PL 峰值位置分别在 507 nm 和 511 nm。随着压强增大, 它们的光谱强度都表现出先增大后减小, 均在 1 GPa 压强附近达到峰值, 且峰值强度为

初始强度的约 2.5 倍, 随后随着压强继续增加强度逐渐减弱直至不可分辨, 这种高压下 PL 的减小是由于结构非晶化导致的非辐射复合作用增强。但是, *rac*-CIPEA₂PbI₄ 减小到零的压强 (~7 GPa) 要高于 *S*-CIPEA₂PbI₄ 的压强 (~6 GPa)。这与晶胞结构中的有机插层的排列有关, 在外消旋 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 样品中, 有机插层交错排列, 不仅导致更小的晶胞参数, 也使得结构相比手性的 *S*-或 *R*-CIPEA₂PbI₄ 更稳定。图 3(c) 给出了 PL 峰值位置随压强的变化关系, 对 *S*-CIPEA₂PbI₄, 峰值波长从 507 nm 变化到 6 GPa 附近的 568 nm, 而对 *rac*-CIPEA₂PbI₄, 波长从常压下的 511 nm 变化到 7.3 GPa 下的 624 nm。可以发现对两类样品 PL 峰值波长与压强近似呈线性关系, 但是由于 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 在高压下更稳定, 其随压强的截止波长更长。这种差异在图 3(d) 的 CIE 色度图中可以更直观地看出。二维钙钛矿的光学性质随压强常常会有明显变化, 图中 *S*-CIPEA₂PbI₄ 光谱对应的颜色随压强从青绿色逐渐变化为黄绿色, 而更稳定的 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 的颜色则从青绿色依次变化为黄色、橙色直到红色。由于这两种二维钙钛矿的发光来自自由激子发光, 因此它们的 PL 线宽较窄, 在 CIE 图中表现为坐标靠近代表单色光的边缘曲线。*S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 样品在高压下的发光性质差异表明手性分子的引入不仅改变了材料的晶胞结构, 也影响了材料的光学性质。

由于自由激子发光位置与带隙和束缚能有关, 文中研究了 *S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 样品在高压下 UV-VIS 得出的吸收谱, 如图 4(a) 和 (b) 所示。可以看出, 随着压强的增大, *S*-CIPEA₂PbI₄ 和 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 样品的吸收谱中对应的吸收边发生移动, 且行为存在明显差异。对于 *S*-CIPEA₂PbI₄ 样品, 随着压强的增大吸收边不断红移, 在压强达到 5.7 GPa 附近时吸收边对应波长达到极大, 此后随着压强的进一步增大, 吸收边开始蓝移, 直至由于结构非晶化导致吸收边无法分辨。由于吸收边对应着样品中的带边吸收, 可用于估计带隙能量。对比吸收谱与图 3 中的 PL 结果可以发现, 吸收边与 PL 峰值位置接近, 也表明了样品中的 PL 来自带边的自由激子发光。而在 6 GPa 附近带隙上的突变表明 *S*-CIPEA₂PbI₄ 结构中可能存在的结

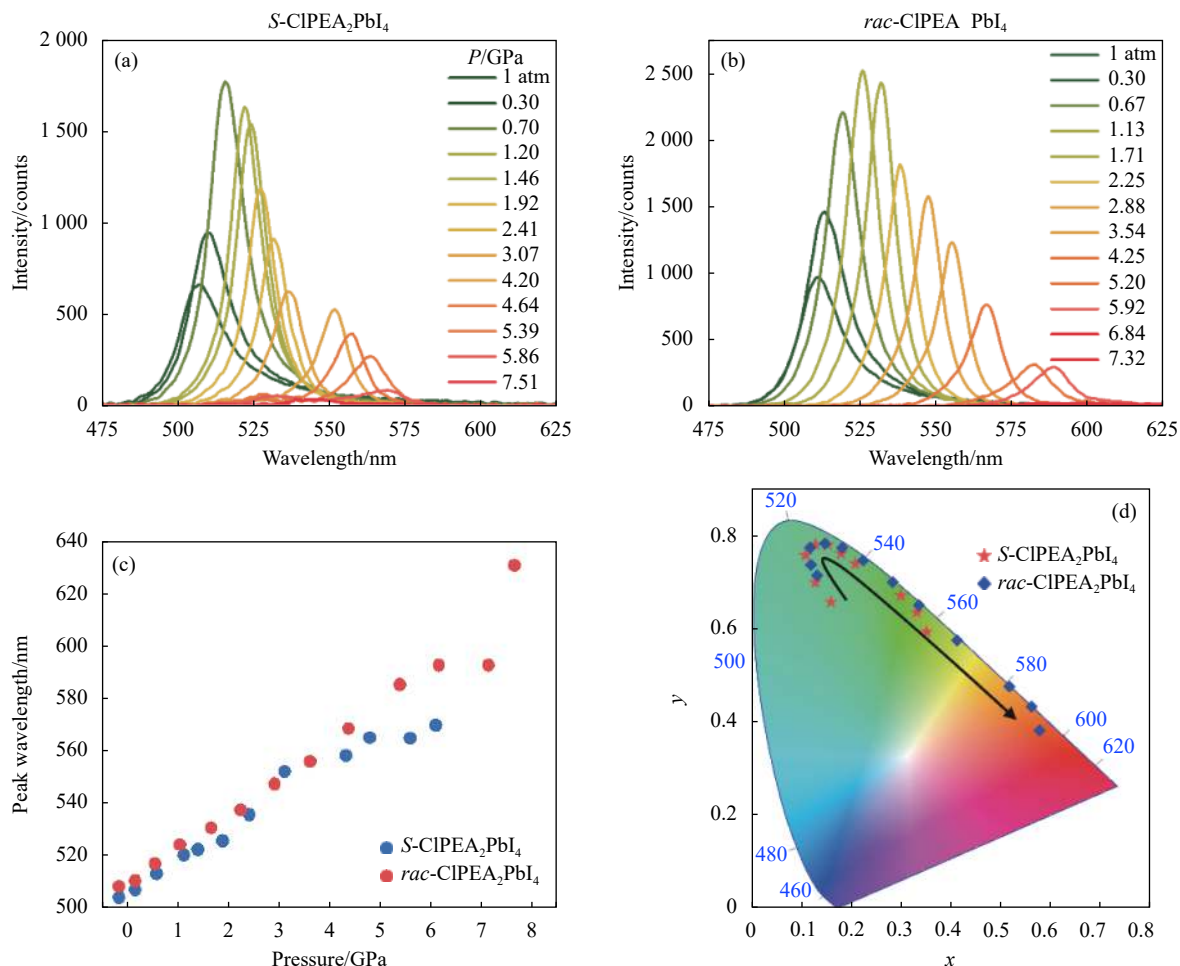


图 3 (a)、(b) $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 和 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 的 PL 光谱随压力的变化; (c) PL 峰值位置随压力的变化关系; (d) $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 和 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 发光的 CIE 图

Fig.3 (a), (b) PL spectra of $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ and $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ under different pressure; (c) PL peak position versus pressure; (d) CIE diagram of $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ and $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$

构变化,该压强也正对应着样品 PL 光谱减弱为零的位置。与 $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 样品不同, $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 样品的吸收谱中吸收边随压强的增大始终红移,直至 7.3 GPa 以上时由于结构非晶化导致吸收边无法区分。同样的,吸收边对应的发光与 PL 峰值位置接近,表明了 PL 来自带边的自由激子发光。这种带隙的变化可以直观的从结构的原位光学照片看出,以 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 样品为例,图 4(c) 给出了不同压强下的原位光学照片,可以发现样品的颜色随着压强增加从黄色依次变化成橙色、红色直至不透明的黑色,即所谓的压制变色现象。

不同种类的有机插层是导致不同二维钙钛矿之间性质差异和高压下不同行为的主要原因,因此研究高压下有机插层的变化对理解高压对二维手性钙钛

矿的性质调控至关重要。然而由于有机无机杂化的二维钙钛矿复杂的结构,高压实验常用的角分辨 X 射线衍射方法 (ADXRD) 通常难以准确的得到结构中的有机分子的行为。为了进一步研究高压下晶体结构的变化,测试了 $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 在不同压强下的原位高压拉曼光谱。拉曼光谱可以反应手性二维钙钛矿中有机插层分子在高压下的振动模式变化。这里将常压下有机插层的 1004 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 的两个拉曼峰选为特征峰,图 5(a) 给出了这两个峰随压强的变化关系。可以发现随着压强的增加,由于晶格受到挤压,键长缩短,这两个峰不断向长波数方向移动。其中 1004 cm^{-1} 的模式随着压强的增加逐渐展宽,在 5~6 GPa 之间发生分裂,对应光谱减弱为零和吸收谱突变的位置,表明有机插层在高压下经历了结构变化。

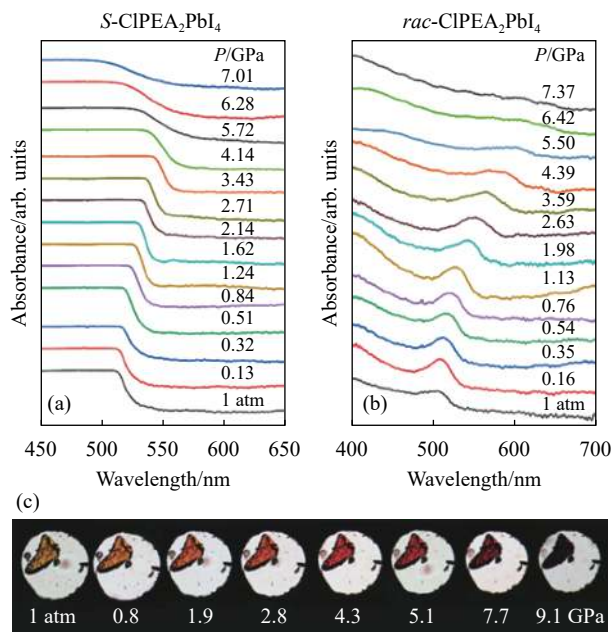


图 4 (a) $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 和 (b) $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 的吸收谱随压强的变化关系; (c) 不同压强下 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 的原位光学照片

Fig.4 Absorbance spectra of (a) $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ and (b) $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ under different pressure; (c) In situ micrograph of $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ under different pressure

注意到常压下 $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 和 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 样品的 PL 光谱是不对称的, 在长波长位置都有一个长拖尾, 这是典型的二维钙钛矿发光特点, 来源于材料中的缺陷态发光。缺陷态的存在不仅会影响二维钙钛矿发光光谱的宽度, 还会通过声子非辐射复合的方法影响材料的发光效率。有文献报道高压下二维钙钛矿中自由激子发光增强现象与这种缺陷态的抑制有关^[29]。根据发光和吸收光谱的实验结果, 图 6 中以位形坐标的形式给出了高压调控二维钙钛矿 $\text{CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 发光性质的机制。在常压下, 一部分自由激子直接复合发光, 另一部分则进入缺陷态发光形成长拖尾, 由于缺陷态中激子-声子相互作用, 材料的发光效率较低。随着压强增大, 带隙变小, 自由激子态向下移动, 因此发光峰值位置随着压强增大发生红移。同时随着压强增加, 从自由激子到缺陷态的跃迁受到抑制, 同时抑制了激子-声子相互作用, 这样自由激子复合发光增强, 因此表现出随着压强的光谱增强现象, 这种光谱增强在 1 GPa 附近达到峰值。在更高的压强下, 由于晶体结构的逐渐无序化, 激发态电子通过晶格的非辐射弛豫回到基态, 导致荧光效率降

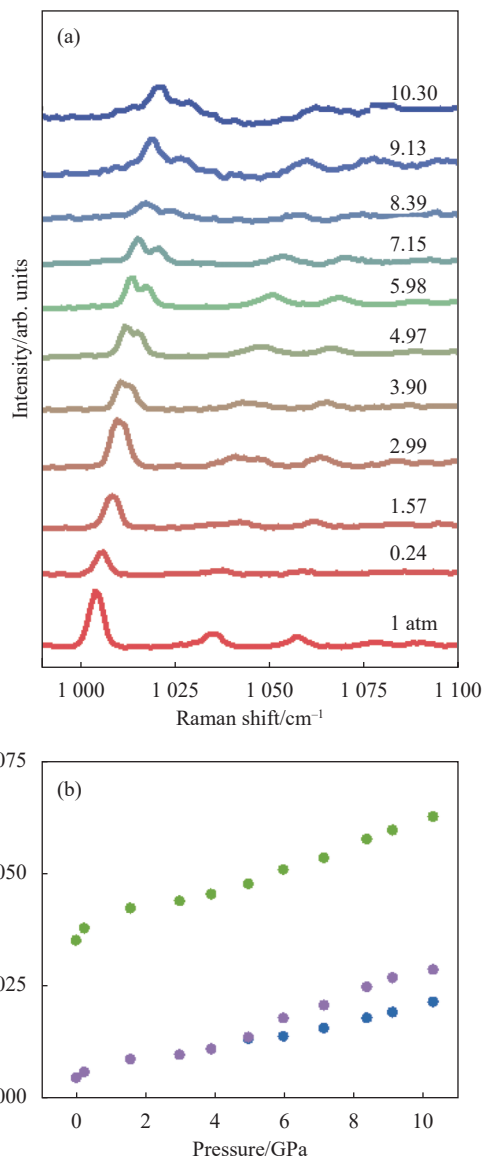


图 5 (a) $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 的原位高压拉曼光谱; (b) 特征峰的峰位随压强的变化关系

Fig.5 (a) In situ high pressure Raman spectra of $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$; (b) Position of typical peaks changes as the pressure

低, 最终减弱为零。对于 $S\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$, 在 6 GPa 附近减弱为零, 对于 $rac\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$, 则在 7.3 GPa 附近减弱为零。

手性胺分子的引入破坏了钙钛矿材料的空间对称性, 获得的 S -和 $R\text{-CIPEA}_2\text{PbI}_4$ 具有非中心对称的结构, 这使得它们不仅具有手性, 还可以产生非线性光学效应, 比如二次谐波产生 (SHG)。它们的 SHG 效应已经被报道, 在 800 nm 波长激发时, 其非线性系数 d_{eff} 可达 KDP 晶体的一半^[28], 使其在一些特殊条件下的近红外激光转换中具有潜在应用价值。作为一种

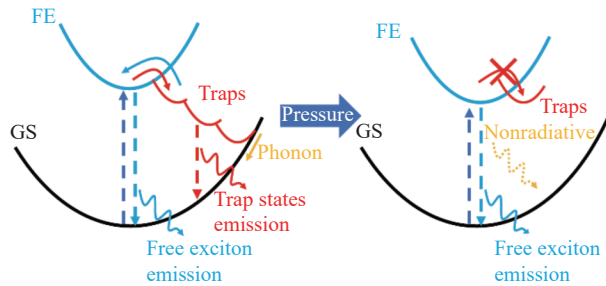


图 6 高压调控手性钙钛矿发光机制的位形坐标图。其中 FE-自由激子, GS-基态, Traps-缺陷态

Fig.6 Configurational coordinate model of chiral perovskites luminescence mechanism regulated by high pressure. FE-free exciton state, GS-ground state, Traps-trap states

可以直接影响晶体结构的研究手段, 高压也会对 SHG 造成影响。文中研究了高压对 *S*-CIPEA₂PbI₄ 的 SHG 信号的调控作用, 实验中使用一个最大功率 16 mW 的 1064 nm 皮秒激光器作为激发光源, 探测了 532 nm 附近的 SHG 信号强度。

非线性晶体的倍频效率可以通过求解耦合波方程得到^[30]:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = l_c^2 K \frac{4}{\pi} \frac{P_{\omega}}{A} \sin^2\left(\frac{\pi l}{2l_c}\right) \quad (1)$$

式中: l_c 为相干长度; K 为与非线性系数有关的量; l 为晶体的长度; A 为基频光束的面积。由于实验采用了反射式的测试方法, 入射与出射波矢反向, 相干长度 $l_c = \lambda_1/4(n_2 + n_1)$ 仅为透射时的 $(n_2 - n_1)/(n_2 + n_1)$, 在微米量级。然而由于层状样品本身厚度也仅为微米量级, 因此用反射的方法测量样品的 SHG 信号是可行的。实际测试中, 倍频效率还与晶体取向, 入射角度, 收集效率等许多因素有关, 而在高压原位测试中, 这些条件都能保持不变。

图 7(a) 给出了 *S*-CIPEA₂PbI₄ 晶体的 SHG 随压强的变化关系。随着压强的增加, SHG 信号的积分强度(图 7(b)) 逐渐减弱。这是由于: (1) 压强引起复折射率的变换, 导致相干长度 l_c 减小; (2) 压强导致晶体尺寸减小, 相应的晶体通光长度 l 也减小 (3) 使有机分子的取向产生变化, 减小了非线性系数 d_{eff} 。当压强达到 6.22 GPa 时, SHG 强度显著减小, 表明结构上发生了突变, 这与 PL 和吸收测试中的光谱突变压强位置相同。这种 SHG 强度随压强的变化关系表明压强是一种调控 SHG 强度的有利工具。

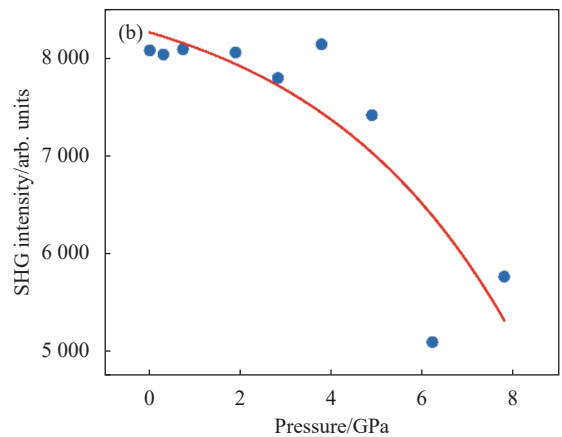
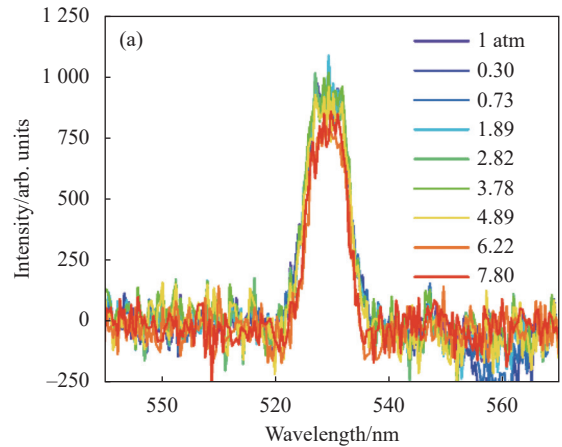


图 7 (a) 不同压强下 *S*-CIPEA₂PbI₄ 晶体的 SHG 信号; (b) SHG 信号的积分强度随压强的变化关系

Fig.7 (a) SHG signal of *S*-CIPEA₂PbI₄ crystal under different pressure; (b) Integrated intensity of SHG versus pressure

3 结 论

文中研究了高压对手性二维钙钛矿 (*R*-, *S*-) CIPEA₂PbI₄ 及其外消旋结构 *rac*-CIPEA₂PbI₄ 的光学性质和二次谐波效应的影响。利用溶液结晶方法制备了手性二维和外消旋晶体, XRD 结果证明了制备的晶体是纯相。利用金刚石对顶砧装置结合微区光谱测试系统, 测试了高压下晶体的 PL 光谱变化, 发现高压下手性钙钛矿的发光峰值波长从常压下 507 nm 红移到 6 GPa 附近的 568 nm, PL 强度先增加后减小, 1 GPa 附近最大强度是初始强度的约 2.5 倍, 随后逐渐减弱至 6 GPa 附近为零。而外消旋样品的发光峰值波长从常压下 511 nm 红移到 7.3 GPa 附近的 624 nm, PL 强度在 1 GPa 附近达到峰值随后逐渐减小直至 7.3 GPa 附近为零。这种 PL 差异是由于有机插层中

手性胺分子的排列不同导致的结构稳定性差异引起的。高压吸收谱表明手性钙钛矿的吸收边随压强增大红移,直到在 6 GPa 附近发生突变随后蓝移,对应 PL 减弱为零的压强,而外消旋结构的吸收边始终红移不存在突变。高压 SHG 测试发现信号强度随压强的增大而逐渐减小,在 6 GPa 附近明显减弱,对应吸收边突变的位置。这些结果表明高压是一种调控手性二维钙钛矿光学性质的有效手段,对其未来在发光和近红外频率转换等器件中的应用提供了基础。

参考文献:

- [1] Long G, Sabatini R, Saidaminov M I, et al. Chiral-perovskite optoelectronics [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(6): 423-439.
- [2] Ma J, Wang H, Li D. Recent progress of chiral perovskites: materials, synthesis, and properties [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(26): 2008785.
- [3] Ma S, Ahn J, Moon J. Chiral perovskites for next-generation photonics: from chirality transfer to chiroptical activity [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(44): 2005760.
- [4] Chen Y, Sun Y, Peng J, et al. 2D Ruddlesden–Popper perovskites for optoelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1703487.
- [5] Vashishtha P, Ng M, Shivarudraiah S B, et al. High efficiency blue and green light-emitting diodes using Ruddlesden–Popper inorganic mixed halide perovskites with butylammonium interlayers [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 31(1): 83-89.
- [6] Fang C, Wang H, Shen Z, et al. High-performance photodetectors based on lead-free 2D Ruddlesden–Popper perovskite/MoS₂ heterostructures [J]. *ACS applied materials*, 2019, 11(8): 8419-8427.
- [7] Yang Z, Wang M, Zhang M, et al. All-inorganic perovskite nanocrystal film photodetector [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(9): 0920007. (in Chinese)
- [8] Cheng P, Xu Z, Li J, et al. Highly efficient Ruddlesden–Popper halide perovskite PA₂MA₄Pb₅I₁₆ solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1975-1982.
- [9] Schmitt T, Bourelle S, Tye N, et al. Control of crystal symmetry breaking with halogen-substituted benzylammonium in layered hybrid metal-halide perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(11): 5060-5067.
- [10] Ahn J, Ma S, Kim J Y, et al. Chiral 2D organic inorganic hybrid perovskite with circular dichroism tunable over wide wavelength range [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4206-4212.
- [11] Ma J, Fang C, Chen C, et al. Chiral 2D perovskites with a high degree of circularly polarized photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3659-3665.
- [12] Yuan C, Li X, Semin S, et al. Chiral lead halide perovskite nanowires for second-order nonlinear optics [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(9): 5411-5417.
- [13] Li L S, Tan Y H, Wei W J, et al. Chiral switchable low-dimensional perovskite ferroelectrics [J]. *ACS Applied Materials*, 2020, 13(1): 2044-2051.
- [14] Billing D G, Lemmerer A. Bis [(S)-β-phenethylammonium] tribromoplumbate (II) [J]. *Acta Crystallographica Section E:Structure Reports Online*, 2003, 59(6): m381-m383.
- [15] Ahn J, Lee E, Tan J, et al. A new class of chiral semiconductors: chiral-organic-molecule-incorporating organic–inorganic hybrid perovskites [J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(5): 851-856.
- [16] Zheng Y, Han X, Xu J. Recent progress in nonlinear optics of 2D organic-inorganic hybrid perovskites (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(12): 20201063. (in Chinese)
- [17] Dong Y, Zhang Y, Li X, et al. Chiral perovskites: promising materials toward next-generation optoelectronics [J]. *Small*, 2019, 15(39): 1902237.
- [18] Chen C, Gao L, Gao W, et al. Circularly polarized light detection using chiral hybrid perovskite [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1927.
- [19] Li D, Liu X, Wu W, et al. Chiral lead-free hybrid perovskites for self-powered circularly polarized light detection [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(15): 8496-8499.
- [20] Jaffe A, Lin Y, Karunadasa H I. Halide perovskites under pressure: accessing new properties through lattice compression [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1549-1555.
- [21] Swainson I, Tucker M, Wilson D, et al. Pressure response of an organic-inorganic perovskite: methylammonium lead bromide [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(10): 2401-2405.
- [22] Capitani F, Marini C, Caramazza S, et al. High-pressure behavior of methylammonium lead iodide (MAPbI₃) hybrid perovskite [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(18): 185901.
- [23] Qin Z, Dai S, Hadjiev V G, et al. Revealing the origin of luminescence center in 0 D Cs₄PbBr₆ perovskite [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(21): 9098-9104.

- [24] Ma Z, Liu Z, Lu S, et al. Pressure-induced emission of cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4506.
- [25] Wang Y, Guo S, Luo H, et al. Reaching 90% photoluminescence quantum yield in one-dimensional metal halide $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ by pressure-suppressed nonradiative loss [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(37): 16001-16006.
- [26] Li Q, Xu B, Chen Z, et al. Excitation-dependent emission color tuning of 0D $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ at high pressure [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(38): 2104923.
- [27] Zhao D, Xiao G, Liu Z, et al. Harvesting cool daylight in hybrid organic-inorganic halides microtubules through the reservation of pressure-induced emission [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): 2100323.
- [28] Zhao J, Zhao Y, Guo Y, et al. Layered metal-halide perovskite single-crystalline microwire arrays for anisotropic nonlinear optics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(48): 2105855.
- [29] Guo S, Zhao Y, Bu K, et al. Pressure-suppressed carrier trapping leads to enhanced emission in two - dimensional perovskite $(HA)_2(GA)Pb_2I_7$ [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(40): 17686-17692.
- [30] Shi Shunxiang, Chen Guofu, Zhao Wei, et al. *Nonlinear Optics*[M]. Xi'an: Xidian University Press, 2012. (in Chinese)