

溶液法 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶的生长与性能研究

王万富¹, 苏静¹, 雷勇¹, 仲坤¹, 王迪²

(1. 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京 210044; 2. 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

摘要: 分别采用蒸发结晶法和逆温结晶法生长尺寸约为 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶。对两种方法生长的单晶粉体的 XRD 分析结果显示, 单晶具有立方晶系结构, 其晶格常数分别为 0.56833 、 0.56891 nm 。实验测量了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶的红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱, 并对谱峰进行了指认; 使用 UV-VIS-NIR 分光光度计、荧光光度计对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶的光学性能进行了测试。结果表明: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体的吸收边约为 423 nm , 光致发光峰为 433 nm , 带隙值为 2.97 eV , 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 薄膜的光学特性相比, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶更具潜在的应用前景。最后, 结合第一性原理研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体的能带结构, 计算得出带隙值 2.428 eV , 与实验值吻合较好。

关键词: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶; 蒸发结晶法; 逆温结晶法; 光谱

中图分类号: O782 文献标识码: A

Solution Growth and Performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ Single Crystal

WANG Wan-Fu¹, SU Jing¹, LEI Yong¹, ZHONG Kun¹, WANG Di²

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics and Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Perovskite-type organic-inorganic hybrids $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{halogen}$) are good application materials for solid-state solar cell devices. To study the basic performances of these perovskite compounds, growth and optical-electrical properties of the large single crystals with high quality are of great necessity. In present study, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystals with dimension of about $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ were grown by evaporation and inversion crystallization method. Powder X-ray diffraction (PXRD) of the obtained crystals powder showed that the crystals were of cubic structure, and their lattice constants were 0.56833 nm and 0.56891 nm , respectively. Fourier transform-infrared (FT-IR) and Raman spectra of the crystals were measured and the peaks were assigned. The optical properties were characterized by UV-VIS-NIR and photoluminescence spectroscopy. The results showed that the absorption edge of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ crystal was about 423 nm , with the photoluminescence peak at 433 nm , the band gap at 2.97 eV . As compared with the optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ thin films, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystal has application advantages in solar cell. Finally, the band structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ crystal was studied by the first principle, and the band gap value was calculated to be 2.428 eV , which was in good agreement with the present ex-

收稿日期: 2016-03-15; 收到修改稿日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51472123; 51302268; 51502142); 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划重点项目(201410300014Z); 江苏省"青蓝工程"项目

National Natural Science Foundation of China (51472123; 51302268; 51502142); Jiangsu Province Practice and Innovation Training Program for College Students(201410300014Z); 'Qing Lan' Project Foundation of Jiangsu Province

作者简介: 王万富(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 572088876@qq.com

通讯作者: 苏静, 教授. E-mail: sj007@163.com

perimental result.

Key words: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystal; evaporation crystallization; inversion crystallization; spectroscopy

近年来, 钙钛矿材料($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 因其在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等领域表现出优异的光学性质和电学性质而得到广泛关注^[1-3]。基于钙钛矿材料的太阳能电池效率已超过 20%, 显示出良好的发展前景^[4]。但是, 从实用的角度, 这类太阳能电池的性能还亟待优化。

由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的结构多变及生长技术等困难, 使得这类材料的研究进展缓慢, 其结构性能、光学性能、电学性能及光电转换机理等存在诸多疑问和空白。为了优化钙钛矿太阳能电池的性能, 对钙钛矿电池核心材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的结构、物化特性和光电特性等的基础性能研究具有重要意义。

高质量的单晶是探索材料光电性能内在结构本质的理想候选材料, 有利于揭示出该材料在电池中的工作机制, 为研究开发高性能的钙钛矿太阳能电池奠定基础。据报道, 钙钛矿单晶具有可以媲美单晶硅的非常低的缺陷缺陷, 光电性能明显好于微晶和非晶薄膜材料。生长钙钛矿晶体的常用方法有: 蒸发结晶、降温结晶、抗溶剂辅助结晶和逆温结晶(逆溶解度结晶)^[5-8]。采用上述方法已得到大尺寸高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶, 且通过籽晶生长法得到了超过 2 英寸的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶^[5-9]。本工作采用蒸发结晶和逆温结晶法均生长出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶, 研究了晶体结构和光谱性能, 并采用第一性原理对实验与理论结果进行了比较分析。

1 实验方法

1.1 蒸发结晶法

将等摩尔比例的 HCl (37%~38%) 和 CH_3NH_2 (40%) 在冰水浴下混合 2 h, 两者反应放出大量热量后得到无色透明溶液。将 PbCl_2 (>99.99%) 溶于过量盐酸中, 过滤后得到澄清溶液。根据 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 分子式, 将上述两种溶液按照计量比混合, 得到的溶液在 80℃ 充分反应 2 h。将得到的无色透明溶液作为生长晶体的母液, 并将其置入 85℃ 的烘箱中缓慢蒸发至获得尺寸为 4 mm×3 mm×3 mm 的晶体, 如图 1(a) 所示。

1.2 逆温结晶法

等摩尔比例的 HCl 和 CH_3NH_2 在冰水浴下混合

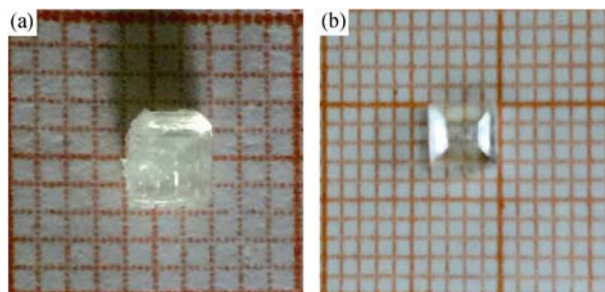


图 1 (a)蒸发结晶法和(b)逆温结晶法生长的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体照片

Fig. 1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ crystal grown by (a) evaporation crystallization method ($T=85^\circ\text{C}$) and (b) inversion crystallization method (Heated from room temperature and kept at 50°C)

搅拌 2 h, 过滤后在 90℃ 下恒温蒸干得到白色 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 粉末。再将其溶于乙醚中重结晶 3 次, 进行提纯。

DMF (99%)、 DMSO (>99.8%) 按体积比 5: 6 混合得到 DMF-DMSO 混合溶液。再将等摩尔比例的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 PbCl_2 粉末溶于 DMF-DMSO 混合溶液。搅拌 2 h 并多次过滤后, 得到晶体生长母液。

最后将该溶液从室温升温至 50℃ 并恒温生长约 24 h, 直至晶体体积不再发生明显变化后取出晶体, 晶体尺寸约 4 mm×3 mm×3 mm, 如图 1(b) 所示。

1.3 表征测试

将上述两种晶体磨成粉, 除拉曼光谱外测试均采用粉体测试。采用 D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪在 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ 范围内对其进行物相分析。

选用逆温结晶法生长的样品, 通过 Nicolet-460 型傅里叶红外光谱仪测试 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的红外光谱 (KBr 压片), 采用 Renishaw inVia 2000 激光拉曼光谱仪测试样品的拉曼光谱, 激发光源为 Ar^+ 离子激光束, 激发波长为 514.5 nm, 测量时入射光垂直于最大单晶平面。采用 VARIAN Cary500 型紫外/可见/近红外 (UV-VIS-NIR) 分光光度计测试了在 200~2200 nm 范围上的吸收光谱。用 LS-50 型分子荧光光度计以 280 nm 激发波长对样品在 300~800 nm 范围上的荧光光谱进行了测试。

1.4 第一性原理计算

计算模型采用常温下的立方结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, 空间群为: $\text{Pm}3\text{m}$, 晶格常数取 XRD 图谱分析结果。

计算基于 CASTEP 模块, 采用模守恒赝势来处

理离子实与电子间的相互作用, 交换关联泛函为 GGA-PBE。设定平面波截断能为 950 eV, k 点值取 $8\times8\times8$, 单胞总能量收敛于 5×10^{-7} eV/atom

2 结果与讨论

2.1 晶体生长分析

用 HCl 蒸发结晶法生长晶体, 操作简单, HCl 既是反应物又是溶剂, 由于 PbCl_2 在 HCl 溶液中的溶解度很小^[10], 实验发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 在 HCl 中的溶解度也很小, 因此蒸发温度相对较高(85℃), 且耗时较长, 晶体质量不佳。另外, HCl 对容器腐蚀较大。相比蒸发结晶法, 逆温结晶法生长周期短, 逆温结晶法所用的溶剂为 DMF-DMSO 混合溶液。在选用溶剂时发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的前体在 DMSO 中具有较大溶解度, 但是其蒸发太过缓慢, 而在其中加入 DMF 时会出现逆溶解度现象。且 DMF 在 DMF-DMSO 混合溶液中所占比例越大, 逆溶解度现象越明显, 即初始结晶温度降低且最终产率增加。理论上, 在 DMF-DMSO 混合溶液中缓慢添加 DMF 可以实现晶体的持续生长。对于溶剂的选择并非只有 DMF-DMSO 一种, 本课题组采用 γ -丁内酯代替 DMF, 也实现了逆温生长, 但是晶体质量欠佳, 需要进一步优化溶剂配比。

对于逆温结晶法中出现的逆溶解度现象, MAPbI_3 和 MAPbBr_3 (MA= CH_3NH_3^+) 已经有报道, 并对其做出了解释: MAPbX_3 (X=I、Br)与单一有机溶剂(GBA 或 DMF)形成配合物, 此时溶液中溶解大量 MAPbX_3 (X=I、Br), MAX_3 (X=I、Br)分子以配合物形态存在于溶液中。但加热破坏了配合物的键键合, 导致配合物分解, 溶液中出现大量自由 MAPbX_3 (X=I、Br)分子, 达到过饱和状态, 从而析出晶体^[6, 11-13]。而本实验发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 溶于 DMSO 后并没有出现逆溶解度现象, 这可能是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 与 DMSO 形成了配合物, 但是它的键合能太强, 加热无法出现逆溶解度现象, 而加入 DMF 后破坏了配合物的键合, 使其在很低的温度下实现逆溶解度现象。

2.2 XRD 图谱分析

图 2 为两种方法得到的晶体的粉末 XRD 图谱。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 在高于 178.8 K 温度下呈立方晶系结构, 空间群为 $\text{Pm}3\text{m}$ ^[14]。以 $\text{Pm}3\text{m}$ 为参考晶相, 分析两种方法所得晶体的 XRD 图谱一致, 产物为单一的立方相, 表明两种方法均可获得纯立方相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体。根据布拉格衍射方程计算得到

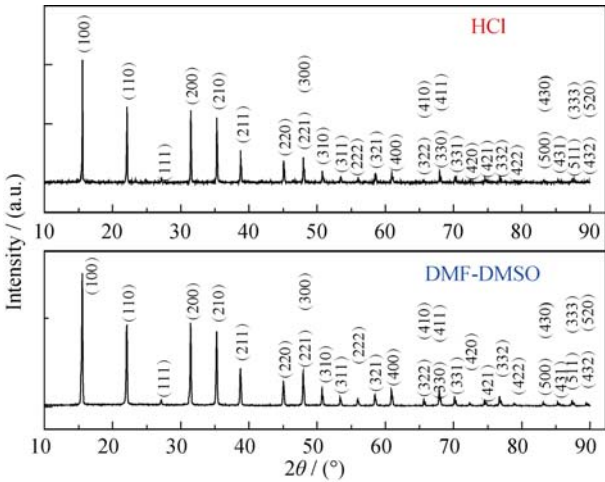


图 2 蒸发结晶法(HCl)和逆温结晶法(DMF-DMSO)制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶粉体的 XRD 图谱
Fig. 2 Powder XRD patterns of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ crystal grown by evaporation (HCl method) and inversion crystallization (DMF-DMSO method)

晶格常数分别为: 0.56833 nm(蒸发结晶法)和 0.56891 nm(逆温结晶法)。

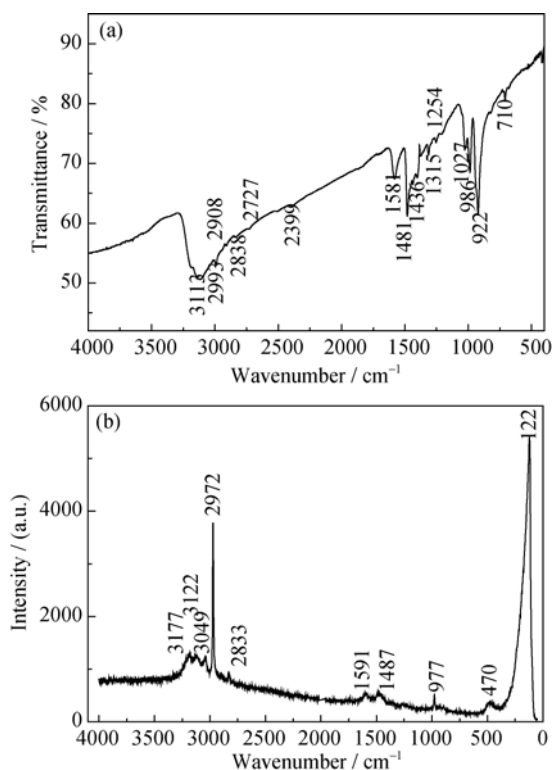
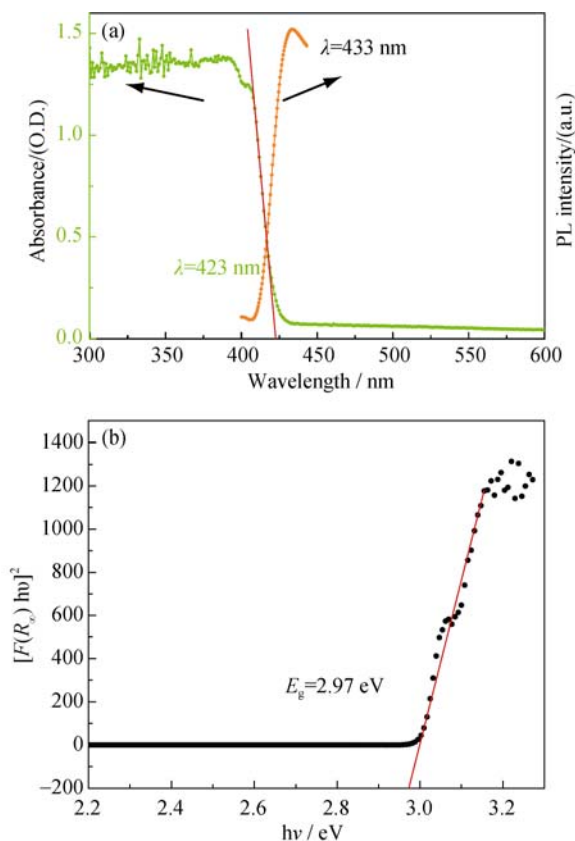
2.3 红外和拉曼光谱

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 具有有机-无机杂化类钙钛矿结构, 其中 PbCl_6 构成八面体结构, 有机基团 CH_3NH_3^+ 嵌入其中。图 3(a)、(b)分别为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的红外光谱和拉曼光谱。400~4000 cm^{-1} 范围内的谱峰主要由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的有机基团 CH_3NH_3^+ 的振动引起, 谱峰归属结果如表 1 所示^[15]。拉曼光谱中 122 cm^{-1} 附近的谱峰由钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 结构中的 PbCl_6 八面体中 Pb-Cl 伸缩振动引起^[16]。

2.4 光学特性

图 4(a)为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体的吸收和荧光光谱, 从图中可以看出其吸收边为 423 nm, 光致发光峰为 433 nm, 对光谱的吸收主要在紫外波段, 相对于

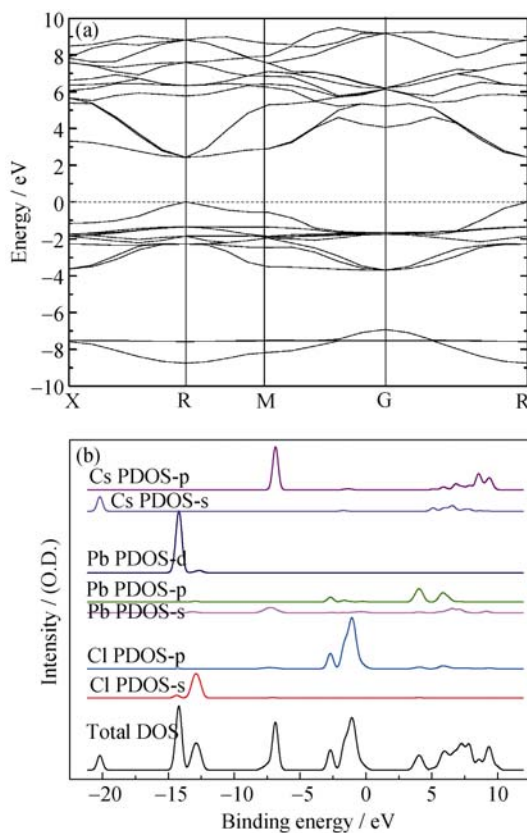
表 1 红外光谱和拉曼光谱的谱峰归属结果		
Table 1 Peak assignments of FT-IR and Raman spectra		
FT-IR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	Assignment
3113	3177, 3122	N-H symmetric stretching
2993	2972	C-H asymmetric stretching
2908, 2838	2833	C-H symmetric stretching
2399		H-C-N stretching
1581, 1481, 1436	1591, 1487	C-N stretching, C-H bending
1315, 1254		H-C-N bending
986, 922	977	C-N bending
710	470	N-H bending
	122	Pb-Cl stretching

图 3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的红外(a)和拉曼(b)光谱图Fig. 3 FT-IR (a) and Raman (b) spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 图 4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶粉末的吸收光谱和荧光光谱(a)及其带隙图谱(b)Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra (a) and band gap (b) of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ crystal

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 薄膜材料有明显的红移现象。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 为直接带隙材料, 可以用 $(\alpha h\nu)^2$ 或 $[F(R_\infty)h\nu]^2$ 对 $h\nu$ 做图, 利用直线部分外推至横坐标交点, 得到禁带宽度值(其中 α 为紫外可见漫反射中的吸收系数, R_∞ 为相对漫反射率, $F(R_\infty)$ 即为 Kubelka-Munk 函数, $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$)^[5, 11]。相对于晶体和薄膜测试, 晶体粉末测试具有强烈的光散射现象, 通过由样品吸收引起的反射率下降和标样(无吸收, 反射率 100%)对比可以间接分析样品的光吸收特性, 故而实验采用晶体粉末测试对带隙的分析没有影响。图 4(b)为 $[F(R_\infty)h\nu]^2$ 与 $h\nu$ 变化曲线, 从中可以看出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 晶体的带隙值为 2.97 eV, 小于薄膜材料的 3.11 eV, 这一点表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 钙钛矿单晶的光学特性优于薄膜材料^[17-18]。

2.5 第一性原理计算

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的晶体结构随温度变化, 高于 178.8K 时, 晶体呈立方晶系结构^[14]。实验中晶体生长和测试是在室温下完成的, 所以在对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶做第一性原理计算时, 以立方结构作为晶体结构模型。但在立方相中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 阳离子基团 CH_3NH_3^+ 无序, 本课题组用 Cs^+ 对其进行了代替, 其可行性已得到验证^[19-20]。图 5(a)为计算得到的能带图谱,

图 5 第一性原理计算 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 能带图谱(a)和态密度图(b)Fig. 5 First principles calculation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ band pattern (a) and PDOS (b)

计算得出禁带宽度为 2.428 eV, 与实验结果较为吻合。通过图 5(a)可以明显看出该材料为直接带隙材料。图 5(b)为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的态密度图, 从图中可以看出在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 中 Pb 原子的 d 轨道与 Cl 原子的 s 轨道成键, Pb 原子的 p 轨道则与 Cl 原子的 p 轨道成键。而对于有机基团部分, 因为使用了 Cs^+ 代替, 所以只能通过 Cs^+ 的局部态密度 PDOS 来进行推测, 从图中可以发现 Cs 原子和其他原子的成键不是很明显, 据此我们认为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 中有机基团与无机基团的成键强度很弱。

3 结论

分别使用蒸发结晶和逆温结晶成功制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶, 晶格常数分别为 0.56833 nm(蒸发结晶法)和 0.56891 nm(逆温结晶法)。通过溶剂溶解度及结晶过程对比可知, DMF-DMSO 混合溶剂是一种较理想的生长溶剂。相比 HCl 蒸发方法, 逆温结晶法具有生长周期短, 结晶质量好等优势, 更加适合生长单晶。研究工作还对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的红外光谱及拉曼光谱进行了指认。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶的吸收边为 423 nm, 光致发光峰为 433 nm, 相对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 薄膜材料有明显的红移现象。由实验得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 单晶带隙为 2.97 eV, 而采用第一性原理获得其带隙为 2.428 eV, 二者吻合较好。从光学性能角度分析, 钙钛矿单晶在光伏和光电领域具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] ZHANG D, EATON SW, YU Y, *et al.* solution-Phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(29): 9230–9233.
- [2] WANG Y, LI X, ZHAO X, *et al.* Nonlinear absorption and low-threshold multiphoton pumped stimulated emission from all-inorganic perovskite nanocrystals. *Nano Lett.*, 2016, **16**(1): 448–453.
- [3] SONG J, LI J, LI X, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3). *Adv. Mater.*, 2015, **27**(44): 7162–7167.
- [4] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photo voltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237.
- [5] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, **347**(6221): 519–522.
- [6] SAIDAMINOV M I, ABDELHADY A L, MURALI B, *et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nat. Commun.* 2015, **6**: 7586–7592.
- [7] SU J, CHEN D P, LIN C T. Growth of large $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I, Br) single crystals in solution. *J. Cryst. Growth*, 2015, **422**: 75–79.
- [8] LIU Y, YANG Z, CUI D, *et al.* Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) crystals: growth and characterization. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(35): 5176–5183.
- [9] MANSER J S, SAIDAMINOV M I, CHRISTIANS J A, *et al.* Making and breaking of lead halide perovskites. *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**(2): 330–338.
- [10] LIU YUNXIA. Study on PbCl_2 Solubility under different conditions of HCl concentration, Sb^{3+} concentration and temperature. *Rare Metals*, 2000, **24**(4): 270–272.
- [11] WU Y, ISLAM A, YANG X, *et al.* Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**(9): 2934–2938.
- [12] STAMPLECOSKIE K G, MANSER J S, KAMAT P V. Dual nature of the excited state in organic–inorganic lead halide perovskites. *Energ. Environ. Sci.*, 2015, **8**(1): 208–215.
- [13] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 2014, **13**(9): 897–903.
- [14] ONODA-YAMAMURO N, MATSUO T, SUGA H. Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogenoplumbates (II)†. *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, **51**(12): 1383–1395.
- [15] DIMESSO L, DIMAMY M, HAMBURGER M, *et al.* Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I, Br, Cl) powders as precursors for organic/inorganic solar cells. *Chem. Mater.*, 2014, **26**(23): 6762–6770.
- [16] CARABATOS-NÉDELEC C, BRÉHAT F, WYNCKE B. Lattice vibrations in lead bromide and chloride. *Infrared Phys. Technol.*, 1991, **31**(6): 611–619.
- [17] VALERIO D, AJAY RAM S K, MICHELE D B, *et al.* Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead halide perovskite. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(51): 17730–17733.
- [18] KITAZAWA N, WATANABE Y, NAKAMURA Y. Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = halogen) and their mixed-halide crystals. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(17): 3585–3587.
- [19] MASHIYAMA H, KURIHARA Y, AZETSU T. Disordered cubic perovskite structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I). *J. Korean. Phys. Soc.*, 1998, **32**: S156–S158.
- [20] EVEN J, PEDESSEAU L, JANCU J M, *et al.* Importance of spin–orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(17): 2999–3005.