

基于拉曼、光致发光以及XRD技术的FAPbI₃钙钛矿相变研究综述

梁 妮

天津工业大学物理科学与技术学院，天津

收稿日期：2025年3月14日；录用日期：2025年5月19日；发布日期：2025年5月27日

摘要

甲脒碘化铅(FAPbI₃)钙钛矿因其在光电领域的潜在应用而备受关注，然而其在室温下极易发生相变转变为 δ 相，其结构、发光性质等与 α 相差异明显，严重制约了它的实际应用。因此，深入研究FAPbI₃的相变机制及其光学性质的温度依赖性对于提高材料的稳定性和实际应用具有重要意义。本文综述了近年来关于FAPbI₃相变的研究进展，总结了不同相的晶格振动特性、光学性质以及晶体结构特点，并对未来研究方向进行了展望，旨在为深入理解FAPbI₃钙钛矿相变机制和实现其在光电领域的实际应用提供参考。

关键词

FAPbI₃钙钛矿，拉曼光谱，光致发光光谱，XRD

A Review on Phase Transition Studies of FAPbI₃ Perovskite Using Raman, Photoluminescence and XRD Techniques

Ni Liang

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Mar. 14th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 27th, 2025

Abstract

Formamidine lead iodide (FAPbI₃) perovskite has attracted much attention due to its potential applications in the field of optoelectronics. However, it is very easy to phase transformation to the δ phase at room temperature, and its structure and luminescence properties are obviously different from those of α phase, which severely restricts its practical application. Therefore, in-depth re-

search on the phase transition mechanism of FAPbI₃ and the temperature dependence of its optical properties is of great significance for improving the material's stability and practical application. This paper reviews the research progress on the phase transition of FAPbI₃ in recent years, summarizes the lattice vibration characteristics, optical properties, and crystal structure features of different phases, and looks forward to future research directions, aiming to provide a reference for a deeper understanding of the phase transition mechanism of FAPbI₃ perovskite and its practical application in the field of optoelectronics.

Keywords

FAPbI₃ Perovskites, Raman Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy, XRD

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

甲脒碘化铅(FAPbI₃)作为一种有机 - 无机杂化金属卤化物钙钛矿材料，在太阳能电池、发光二极管、光电探测器等光电领域展现出巨大的应用潜力[1]-[4]。FAPbI₃型钙钛矿具有典型的 ABX₃ 结构，其中 A 位为有机阳离子甲脒离子(HC(NH₂)₂⁺，简称 FA⁺)，B 位为金属阳离子铅(Pb²⁺)，X 位为卤离子碘(I⁻)。因 FAPbI₃ 晶体结构中离子排列与晶格参数不同，且受温度、湿度、光照等外部环境影响，FAPbI₃ 可以呈现为黑色钙钛矿相(α 相)和黄色非钙钛矿相(δ 相)等[5][6]，如图 1 所示。 α -FAPbI₃ 通常具有立方或四方晶系结构，而 δ 相 FAPbI₃ 的结构与 α 相有显著差异，它通常呈现出六方晶系结构[7][8]。

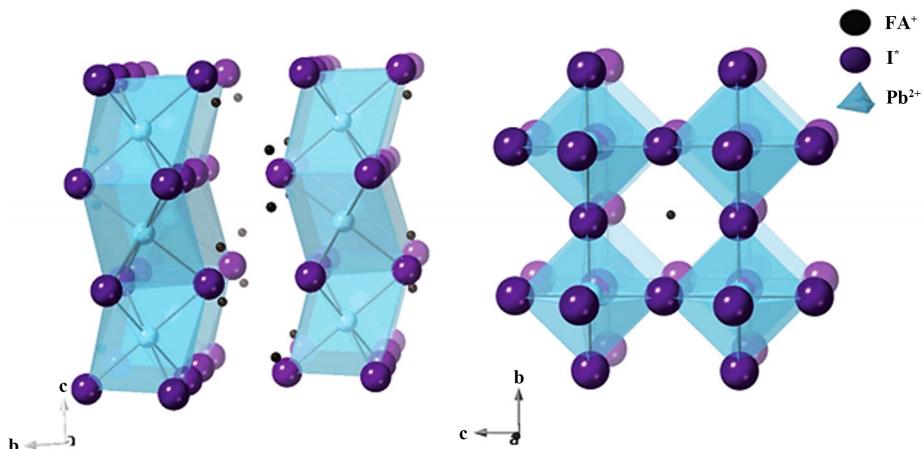


Figure 1. Crystal structure of FAPbI₃ perovskite: δ phase (left) and α phase (right) [9]

图 1. FAPbI₃ 钙钛矿的晶体结构： δ 相(左)和 α 相(右) [9]

α -FAPbI₃ 由于其独特的晶体结构，具有出色的光电性能。在光学方面，它具有较高的光吸收系数，能够有效地吸收可见光部分，其光致发光效率也较高，这使得 α -FAPbI₃ 在发光二极管和光电探测器等光电器件中具有潜在的应用价值[2][4]。在电学性能上， α -FAPbI₃ 具有较高的载流子迁移率和较长的载流子扩散长度，有利于光生载流子的传输和收集，这对于提高太阳能电池的光电转换效率至关重要[10]-[12]。相比之下， δ -FAPbI₃ 的光电性能则较差。其光吸收能力较弱，光致发光效率低，载流子迁移率和扩散长

度也较短，这些劣势限制了材料在光电器件中的应用[13]-[15]。研究发现，在390 K以下，FAPbI₃无法以立方对称的形态稳定存在，会形成六方非钙钛矿结构，也就是所谓的 δ 相。当温度超过390 K时，FA⁺阳离子因热运动被激活，这对 α 相的稳定起到促进作用。在温度随后降至相变温度以下时， α 相难以保持稳定，会自发地转化为 δ 相[9] [16]。这种相变行为不仅影响了材料的基础性能，也极大地限制了其在实际光电器件中的应用。因此，深入研究FAPbI₃钙钛矿光学性质的温度依赖特性，明确相变过程中不同相的特性差异，对于推动其在光电领域的发展具有重要意义。

拉曼光谱、光致发光(PL)光谱和XRD是研究FAPbI₃钙钛矿相变的重要表征技术。拉曼光谱能够提供材料晶格振动的信息，通过分析拉曼峰的位置、强度和宽度等参数，可以深入了解不同相的晶格振动特性以及相变过程中晶格结构的变化[17]。PL光谱则主要反映材料的光学性质，如发光效率、峰位等，相变过程中材料光学性质的变化能够通过PL光谱清晰地展现出来[18]。XRD可以精确测定材料的晶体结构，通过XRD图谱中衍射峰的位置、强度和峰形等信息，能够准确识别材料的相态以及相变过程中晶体结构的转变[19]。这些技术能够提供关于晶格振动、光学性质和晶体结构的详细信息，从而帮助我们更好地理解相变的微观机制。本文综述了近年来关于FAPbI₃相变以及温度依赖特性的研究进展，重点探讨了不同相的晶格振动特性、光谱特征以及相变的影响因素，并对未来的研究方向提出了展望。

2. 拉曼光谱在FAPbI₃钙钛矿相变研究中的应用

2.1. 不同相的拉曼特征

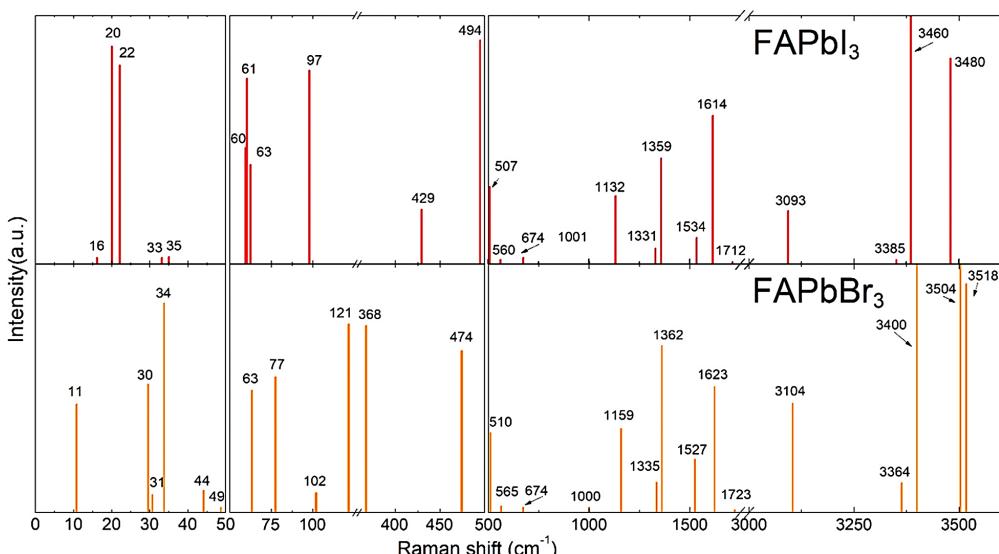


Figure 2. Raman spectra of FAPbI₃ and FAPbBr₃ perovskites calculated by DFT [17]

图 2. DFT 计算得到的 FAPbI₃ 和 FAPbBr₃ 钙钛矿的拉曼光谱[17]

FAPbI₃不同相态(如 α 相和 δ 相)的晶格振动特性存在显著差异，这使得拉曼光谱成为研究其光学性质和相变的重要手段之一。2020年，Ibaceta-Jaña等人[17]利用显微拉曼光谱技术研究了甲脒卤化铅钙钛矿的振动特性。他们获得了立方形态的FAPbI₃钙钛矿的光谱，并通过密度泛函理论(DFT)计算得到了FAPbI₃的理论拉曼光谱(见图2)，用于辅助识别测得的拉曼模。研究发现，立方结构的 α -FAPbI₃在室温下可能转变为六方结构的 δ 相。对于 α -FAPbI₃，其拉曼光谱可分为三个主要的频率区域：在10~50 cm⁻¹的低频区域，对应着八面体对称的扭曲和畸变振动模式；50~500 cm⁻¹为中频拉曼区域，该区域受PbI₆八面体框架的影响较大；500~1200 cm⁻¹的高频拉曼区域则对应与MA⁺相关的振动。在实际的拉曼表征中，

他们观察到了位于 43 cm^{-1} 、 63 cm^{-1} 、 96 cm^{-1} 和 114 cm^{-1} 的四个拉曼峰。而 δ -FAPbI₃ 也具有其独特的拉曼特征，如 Driscoll 等人[9]在 2021 年的研究中发现， δ 相在 113 cm^{-1} 处存在一个代表性特征峰。2020 年，Ruan 等人[20]应用拉曼光谱技术对 FAPbX₃ (X=Cl, Br, I) 和 FA_xMA_{1-x}PbI₃ 钙钛矿单晶进行了表征，通过 X 射线衍射实验，发现 FAPbI₃ 在室温下经历从立方 α -FAPbI₃ 到六边形 δ -FAPbI₃ 的相变。当采用功率为 1~100 mW 的 1064 nm 激光作为激发光源进行拉曼和 PL 表征时，则发现 δ -FAPbI₃ 的可见光吸收较差，与 α -FAPbI₃ 相比没有明显的 PL 发射。拉曼光谱显示， α -FAPbI₃ 钙钛矿的拉曼强度比 δ -FAPbI₃ 强得多，特别是在 350 至 900 cm^{-1} 范围内。

Table 1. Peak positions and vibrational patterns in α -FAPbI₃ and δ -FAPbI₃ Raman spectra [9] [13] [17] [20]-[23]
表 1. α -FAPbI₃ 和 δ -FAPbI₃ 拉曼光谱中的峰位及振动模式[9] [13] [17] [20]-[23]

物质	峰位置 cm^{-1}	振动模式
α -FAPbI ₃	71 或者无峰	八面体扭转
δ -FAPbI ₃	94、107、113	Pb-I 骨架振动

然而，不同课题组对于 FAPbI₃ 的代表性拉曼光谱的认识存在一定差别，如表 1 所示，前人工作中关于 FAPbI₃ 处于 α 相和 δ 相时对应的拉曼峰已进行总结。这种差异可能源于实验条件的不同，如样品的制备方法、激光的波长和功率、测试温度等，也可能与样品的纯度、结晶质量以及不同相的共存状态等因素有关。例如，局部激光照射可能导致样品发生退化反应，生成氧化铅，从而干扰对 α -FAPbI₃ 拉曼信号的准确判断[24]。

2.2. 温度对拉曼光谱的影响

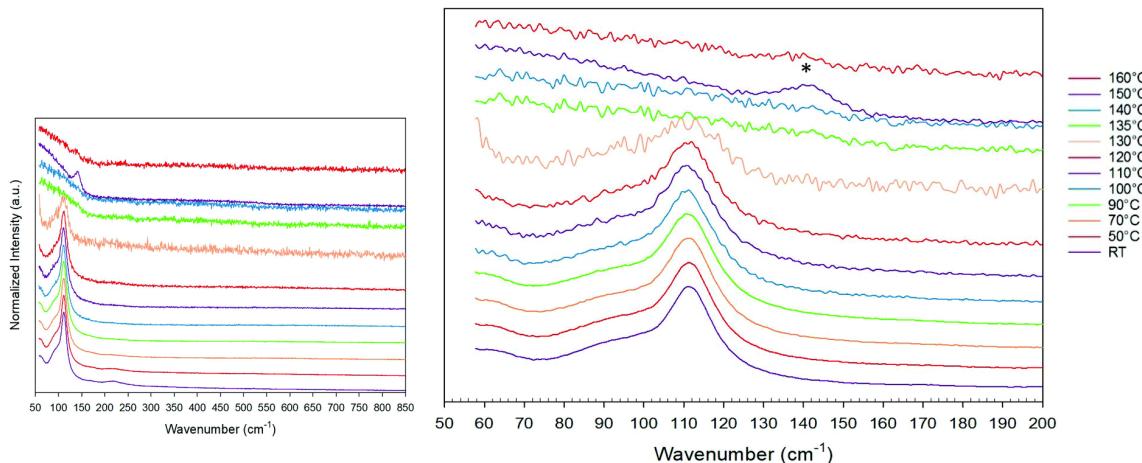


Figure 3. Temperature-dependent Raman spectra of pure δ -FAPbI₃ in the range of 50~850 cm^{-1} [9]
图 3. 50~850 cm^{-1} 范围内纯 δ -FAPbI₃ 的温度依赖拉曼光谱[9]

温度是影响 FAPbI₃ 钙钛矿相变的重要因素之一，拉曼光谱能够反映出这种温度依赖的结构变化。2021 年，Driscoll [9] 等人利用变温拉曼光谱技术研究了 FAPbI₃ 与无机结构的关系。如图 3 所示，他们发现，在波数范围 4000 cm^{-1} 以下， α -FAPbI₃ 没有拉曼模式，这被归因于该相的 Pm3m 立方对称性。在使用功率为 2 mW 的 514.5 nm 激光对样品进行拉曼表征时，观察到位于 113 cm^{-1} 处的峰，此峰被归为 δ 相的代表性特征。随着温度升高，该峰的强度逐渐减弱，峰形变得越来越宽，噪声也越来越大，并在 130°C (相变温度)以上消失。这表明随着温度的升高， δ 相逐渐发生变化，可能向其他相转变或者结构发生改变。

在 150°C 的光谱中，出现了位于 142 cm^{-1} 的拉曼峰，此峰被归因于样品从 δ 相转变为 α 相后分解形成的氧化铅。这一结果说明，在高温下，FAPbI₃ 的相变过程伴随着复杂的化学反应，氧化铅的生成可能与相变过程中晶体结构的变化以及化学键的断裂和重组有关。

此外，2020 年，Ruan 等人[20]应用拉曼光谱研究了 FAPbX₃ (X=Cl, Br, I) 和 FA_xMA_{1-x}PbI₃ 金属卤化物钙钛矿单晶，探测了温度对 NCN 弯曲、NH₂ 摆动和 NH₂ 扭转振动模的影响，以此分析 FA_xMA_{1-x}PbI₃ 中有机成分对材料相变的影响。他们发现，随着温度的变化，这些有机成分相关的振动模会发生改变，进而影响材料的相变行为。例如，在温度升高时，NCN 弯曲振动模式可能会发生频率移动或强度变化，这可能导致 FA⁺阳离子与 PbI₆ 八面体之间的相互作用发生改变，从而促使相变的发生。Ruan 等人在室温条件下，将已退化成相的 FAPbI₃ 单晶在热板上进行退火，并对其进行了温度依赖性测试。图 4(a) 是退火前后 FAPbI₃ 样品的拉曼光谱对比。为确保 δ 相全部转变为 α 相， α -FAPbI₃ 已在 160°C 下退火 10 min。图中给出的 FAPbI₃ 拉曼光谱的峰位与退火前几乎没有差别，但是其峰的强度显著高于 δ -FAPbI₃。图 4(b) 为 δ -FAPbI₃ 的温度依赖拉曼测试结果，可发现在 30°C~120°C 时光谱几乎保持不变，且从 135°C 开始才表现出峰强急剧增加的现象，并在 150°C 后趋于稳定。据此 Ruan 等人认为 δ -FAPbI₃ 的相变发生在 135°C~150°C 之间。

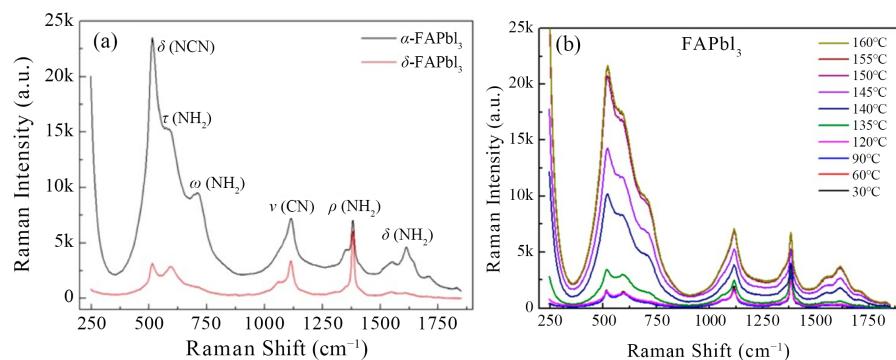


Figure 4. (a) Comparison of Raman spectra of α -FAPbI₃ and δ -FAPbI₃; (b) Temperature-dependent Raman spectra of δ -FAPbI₃ [20]

图 4. (a) α -FAPbI₃ 和 δ -FAPbI₃ 的拉曼光谱比较；(b) δ -FAPbI₃ 的温度依赖拉曼光谱[20]

3. PL 光谱在 FAPbI₃ 钙钛矿相变研究中的应用

3.1. 不同相的 PL 特性

FAPbI₃ 不同相态(如 α 相和 δ 相)在 PL 特性上存在显著差异，这使得 PL 光谱成为研究其光学性质和相变的重要手段之一。 α 相和 δ 相 FAPbI₃ 的 PL 特性差异直接反映了其晶体结构等方面的本质区别。 α 相激子束缚能低(8.1 meV)[25]，激子易于通过辐射复合释放能量，因此 PL 光谱在近红外区(780~820 nm)呈现强而窄的发射峰，峰位与材料带隙(~1.5 eV)高度匹配。这种高效发光特性使其在光电器件(如太阳能电池、LED)中表现出优异性能，外量子效率(EQE)可达 20% 以上。然而， α 相的亚稳态特性导致其在常温下易向热力学稳定的 δ 相转变，伴随 PL 强度衰减，限制其长期稳定性。 δ 相的晶体结构存在较多缺陷，这些缺陷会成为激子的复合中心，导致激子容易在缺陷处复合，导致 PL 效率骤降甚至完全猝灭[26]。此外， δ 相因结构无序性导致光学带隙展宽(~1.6~1.7 eV)且吸收系数较低，进一步削弱其光响应能力。

前人对 α 相和 δ 相 FAPbI₃ 的 PL 特性及相变行为的系统性研究，为理解其光电性能差异提供了实验证据与理论支撑。Steele 等人[27]对室温稳定黄色 δ -FAPbI₃ 的研究表明，该材料在 150°C 以上会发生可逆相变，重新排列成所需的黑色 α -FAPbI₃，但在环境条件下储存几天后又会返回黄色相。他们使用 δ -FAPbI₃

单晶，经过 10 分钟 160°C 热处理后使其转变为黑色 α -FAPbI₃，并在 532 nm 激光低功率下进行 PL 表征。结果显示， δ -FAPbI₃ 在 615~880 nm 范围内没有观察到发射，而 α -FAPbI₃ 晶体则表现出以 820 nm 为中心的强发射峰，这与 Fang 等人的研究结果一致[28][29]。Choi 等人[30]通过原位 PL 测试发现， α -FAPbI₃ 在 780 nm 处呈现强发射峰，而 δ 相仅在高温相变时出现微弱信号。Ruan 等人[20]也发现，与 α -FAPbI₃ 相比， δ 相的可见光吸收较差，没有明显的光致发光。

3.2. 温度诱导的光致发光变化

温度对 FAPbI₃ 型钙钛矿的光致发光有显著影响。在高温下， α 相 FAPbI₃ 的光致发光强度较高，随着温度降低，非辐射复合增加，光致发光强度逐渐降低[14]。当温度降低至相变温度以下时， α 相会转变为 δ 相，PL 光谱发生突变：光致发光峰会从 α 相的红外特征峰位(820 nm)蓝移至 δ 相的可见光峰位(520 nm)，同时强度急剧下降。这是因为相变导致晶体结构和电子能带结构改变，影响了激子的产生和复合过程。此外，高温处理可以改善钙钛矿薄膜的质量，从而提高其发光效率。例如，通过高温退火处理，可以减少薄膜中的缺陷密度，增强 α 相的光致发光强度[31]。高温有利于 α 相的形成和发光效率的提高，但可能降低其热稳定性；而低温则有助于提高材料的稳定性和结晶质量。

如图 5 所示，2020 年，Francisco-López 等人[14]利用拉曼和 PL 光谱技术在 10~365 K 温度范围内研究了碘化铅有机阳离子固体溶液(FA_xMA_{1-x}PbI₃)的相变行为。他们发现，对于富含 MA⁺ 的钙钛矿($x \leq 0.2$)，随着温度的降低，可观察到样品从立方相再到四方 I 相最后到正交相的相变行为，在这个过程中，光致发光光谱也相应地发生变化，发光峰位和强度都随着相的转变而改变。对于富含 FA⁺ 的钙钛矿($x > 0.4$)，随着温度降低，出现从立方相到四方 II 相最后到四方 III 相的结构变化，光致发光光谱同样呈现出与结构变化相关的特征。这些研究结果表明，光致发光光谱能够有效地监测 FAPbI₃ 型钙钛矿在温度变化过程中的相变行为，为研究相变机制提供了重要的信息。

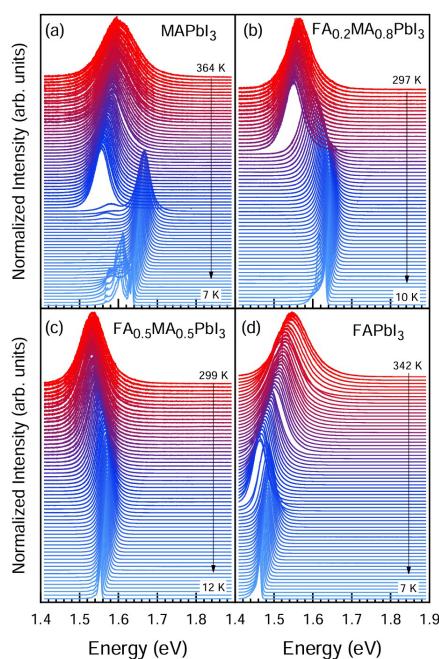


Figure 5. PL spectra of FA_xMA_{1-x}PbI₃: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.2$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 1$ for the single crystals of four selected compositions, excited by 633 nm laser at different temperatures [14]

图 5. FA_xMA_{1-x}PbI₃ 的 PL 光谱：(a) $x = 0$ ，(b) $x = 0.2$ ，(c) $x = 0.5$ ，(d) $x = 1$ 四种选定成分的单晶，在不同温度下用 633nm 激光激发[14]

除了 α 相和 δ 相，FAPbI₃钙钛矿还存在 β 相和 γ 相。 α 相通常在高于390 K的温度下形成，但在室温下处于热力学亚稳态，容易自发地转变为更稳定的 δ 相。相比之下， δ 相在室温下更为稳定，是 α 相在室温下发生相变的产物。此外， β 相和 γ 相一般在低温环境下较为稳定，当温度发生变化时，可能会发生相变，转变为其他相态。这些相态之间的转换不仅取决于温度条件，还与材料的制备方法和环境因素密切相关。

Tan等人[32]通过稳态光致发光(PL)、瞬态PL和光电流测量，研究了FAPbI₃纳米晶(NCs)薄膜光学性质的温度依赖特性。稳态PL表明，当温度从295 K下降到77 K时，钙钛矿NCs经历了 α 、 β 和 γ 三个不同相的转变。利用自由载流子和捕获载流子的双载流子模型进行分析，瞬态PL测试表明，相对于 β 相和 γ 相，随着温度的升高， α 相中自由载流子的寿命和比例明显增强。同时，与激发强度相关的光电流也具有类似的行为，这表明光电流是由捕获态分布和声子散射控制的自由载流子迁移决定的。与 γ 相和 β 相相比， α 相的捕获态分布明显受温度的影响，有利于被捕获的载流子逃离捕获中心。在这种情况下，随着晶体结构从 γ 相转向 α 相，钙钛矿NCs的光致发光弛豫行为和光电流特性发生了明显的变化。

4. XRD 在 FAPbI₃ 钙钛矿相变研究中的应用

4.1. XRD 图谱特征与相识别

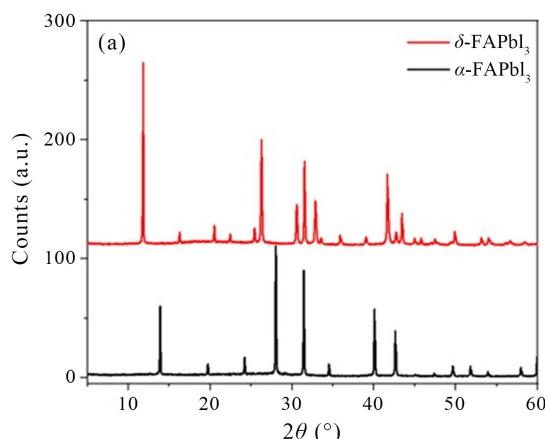


Figure 6. XRD patterns of α -FAPbI₃ and δ -FAPbI₃ [20]
图 6. α -FAPbI₃ 和 δ -FAPbI₃ 的 XRD 图谱[20]

Table 2. Peak positions of characteristic XRD peaks of α -FAPbI₃ and δ -FAPbI₃ [9] [20]-[22]
表 2. α -FAPbI₃ 和 δ -FAPbI₃ 的 XRD 特征峰峰位[9] [20]-[22]

物质	特征峰位置 2θ (°)
α -FAPbI ₃	14、24.3、28、31.6
δ -FAPbI ₃	11.8、26、30.5、31.5、32.8

X射线衍射(XRD)是研究FAPbI₃相变的重要工具之一。XRD能够提供关于晶体结构的详细信息，包括晶格参数、相组成和结晶度等。研究表明， α 相和 δ 相在XRD图谱中表现出显著差异。Ruan等人[20]将 α -FAPbI₃在室温环境中放置一段时间，发现样品经历了从所需的立方体 α -FAPbI₃到六方体 δ -FAPbI₃的相变，如图6所示的XRD数据所示。Yang等人[33]对 α -FAPbI₃薄膜进行XRD表征，可以观察到归属于立方钙钛矿相(Pm3m空间群， α 相)的三个特征衍射峰，分别位于13.95°、24.30°和28.14°处。前人工作中关于FAPbI₃处于 α 相和 δ 相时对应的XRD特征衍射峰总结在表2中。 α 相的XRD图谱通常在14.1°、

24.3°、28°和31.6°处出现特征峰。而 δ 相的XRD图谱特征则与 α 相显著不同，通常在11.8°、26°、31.5°和32.8°处出现特征峰。

4.2. 相变过程的XRD监测

在温度变化引起的相变过程中，XRD图谱会发生连续变化，从而能够清晰地监测相变过程。Ibaceta-Jaña等人[17]报道了降解态FAPbI₃粉末随温度变化的XRD图谱，如图7所示。当温度从室温(RT)升至100°C时，晶格结构由六方晶格向立方晶格转变。在100°C至140°C的温度区间内，XRD谱图可通过六方与立方空间群的两相叠加进行表征。主要的相变过程发生于140°C至180°C之间，此阶段 δ 相完全消失，这一现象与文献[34]中利用差示扫描量热法在约160°C处检测到的吸热峰相契合。冷却后，XRD图谱显示样品成分包含立方相FAPbI₃与PbI₂。此外，XRD还可以用于研究FA_xMA_{1-x}PbI₃混合晶体在不同温度和成分下的相结构变化，为绘制温度-成分相图提供重要依据。

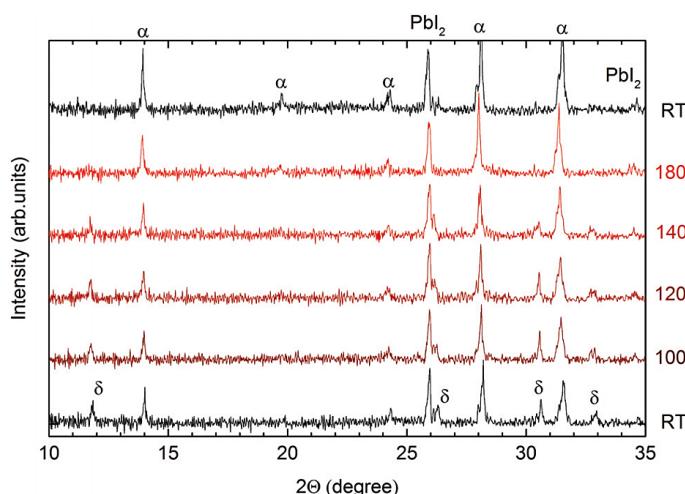


Figure 7. Temperature-dependent XRD analysis of degraded perovskite powder
图 7. 降解钙钛矿粉末的温度依赖性XRD分析

5. 未来研究方向与结论

5.1. 未来研究方向

尽管已有大量研究揭示了FAPbI₃的相变特性，但仍存在一些挑战和未解决的问题。例如，不同研究团队对FAPbI₃的拉曼特征峰存在一定的认识差异，这可能与样品的制备条件和测试环境有关。此外，环境因素对相变的具体作用机制仍需进一步明确。未来的研究可能在以下几个方面取得突破：1) 对相变微观机制的深入研究：可通过原位表征技术进一步揭示相变的微观机制；2) 对环境作用机制的深入探讨：明确湿度、光照等环境因素对相变的具体作用机制，并开发相应的防护技术；3) 新型钙钛矿材料的开发：探索合成新型钙钛矿材料，以提高其相稳定性和光电性能的稳定性。

5.2. 结论

FAPbI₃的相变是一个复杂的结构与性质变化过程，涉及晶格结构和光学性质的显著变化。通过深入研究其相变机制，并结合拉曼光谱、PL光谱和XRD等表征手段，可以为开发高性能钙钛矿材料提供重要的理论和实验支持。未来的研究可以进一步精细化实验条件，分析不同相的拉曼特征峰，并探索更有效的相变调控策略，以提高FAPbI₃的相稳定性。

参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] Lin, K., Xing, J., Quan, L.N., de Arquer, F.P.G., Gong, X., Lu, J., et al. (2018) Perovskite Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 per Cent. *Nature*, **562**, 245-248. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
- [3] Yu, W., Li, F., Yu, L., Niazi, M.R., Zou, Y., Corzo, D., et al. (2018) Single Crystal Hybrid Perovskite Field-Effect Transistors. *Nature Communications*, **9**, Article No. 5354. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07706-9>
- [4] Li, L., Ye, S., Qu, J., Zhou, F., Song, J. and Shen, G. (2021) Recent Advances in Perovskite Photodetectors for Image Sensing. *Small*, **17**, Article ID: 2005606. <https://doi.org/10.1002/smll.202005606>
- [5] Cordero, F., Craciun, F., Paoletti, A.M. and Zanotti, G. (2021) Structural Transitions and Stability of FAPbI₃ and MAPbI₃: The Role of Interstitial Water. *Nanomaterials*, **11**, Article 1610. <https://doi.org/10.3390/nano11061610>
- [6] Maeng, I., Lee, S., Han, E.Q., Zhang, Y., Oh, S.J., Nakamura, M., et al. (2021) Unusual Terahertz-Wave Absorptions in δ - α -Mixed-Phase FAPbI₃ Single Crystals: Interfacial Phonon Vibration Modes. *NPG Asia Materials*, **13**, Article No. 75. <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00343-7>
- [7] Sun, Q., Kong, W., Zhang, C. and Yang, X. (2021) Phase Transition Stability of Formamidine (FA)-Basedperovskite Films. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, **51**, Article ID: 087311. <https://doi.org/10.1360/sspm-2020-0490>
- [8] Chen, T. (2023) Inhibition of Defect-Induced α -to- δ Phase Transition for Ecient and Stable Formamidinium Perovskite Solar Cells. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3065194/v1>
- [9] Driscoll, E.H., Orera, A., Anderson, P.A., Sanjuán, M.L. and Slater, P.R. (2021) Raman Spectroscopy Insights into the α - and δ -Phases of Formamidinium Lead Iodide (FAPbI₃). *Dalton Transactions*, **50**, 3315-3323. <https://doi.org/10.1039/d0dt04300a>
- [10] Jiang, Y., Xu, T., Du, H., Rothmann, M.U., Yin, Z., Yuan, Y., et al. (2023) Organic-Inorganic Hybrid Nature Enables Efficient and Stable CsPbI₃-Based Perovskite Solar Cells. *Joule*, **7**, 2905-2922. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.10.019>
- [11] Li, X., et al. (2024) Bifunctional Ligand-Induced Preferred Crystal Orientation Enables Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Joule*, **8**, 3169-3185.
- [12] Divitini, G., Cacovich, S., Matteocci, F., Cinà, L., Di Carlo, A. and Ducati, C. (2016) *In Situ* Observation of Heat-Induced Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nature Energy*, **1**, Article No. 15012. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.12>
- [13] Sturdza, B.K., Gallant, B.M., Holzhey, P., Duijnstee, E.A., von der Leyen, M.W., Sansom, H.C., et al. (2024) Direct Observation of Phase Transitions between Delta- and α -Phase FAPbI₃ via Defocused Raman Spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 5406-5413. <https://doi.org/10.1039/d3ta06411e>
- [14] Francisco-López, A., Charles, B., Alonso, M.I., Garriga, M., Campoy-Quiles, M., Weller, M.T., et al. (2020) Phase Diagram of Methylammonium/Formamidinium Lead Iodide Perovskite Solid Solutions from Temperature-Dependent Photoluminescence and Raman Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 3448-3458. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10185>
- [15] Qin, L., Zhu, M., Xia, Y., Ma, X., Hong, D., Tian, Y., et al. (2024) Multifunctional Dual-Anion Compensation of Amphoteric Glycine Hydrochloride Enabled Highly Stable Perovskite Solar Cells with Prolonged Carrier Lifetime. *Nano Research*, **17**, 5131-5137. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6428-5>
- [16] Chen, T., Foley, B.J., Park, C., Brown, C.M., Harriger, L.W., Lee, J., et al. (2016) Entropy-Driven Structural Transition and Kinetic Trapping in Formamidinium Lead Iodide Perovskite. *Science Advances*, **2**, e1601650. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601650>
- [17] Ibaceta-Jaña, J., Muydinov, R., Rosado, P., Mirhosseini, H., Chugh, M., Nazarenko, O., et al. (2020) Vibrational Dynamics in Lead Halide Hybrid Perovskites Investigated by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 5604-5614. <https://doi.org/10.1039/c9cp06568g>
- [18] Shao, J., Chen, X., Wang, M. and Lu, W. (2025) Infrared-modulated Photoluminescence Spectroscopy: From Wide-Band Coverage to Micro-Area and High-Throughput Scanning Imaging. *Acta Physica Sinica*, **74**, Article ID: 017801. <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241491>
- [19] Post, J.E. and Veblen, D.R.J.A.M. (1990) Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. *American Mineralogist*, **75**, 477-489.
- [20] Ruan, S., McMeekin, D.P., Fan, R., Webster, N.A.S., Ebendorff-Heidepriem, H., Cheng, Y., et al. (2020) Raman Spectroscopy of Formamidinium-Based Lead Halide Perovskite Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 2265-2272. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08917>

-
- [21] Malevu, T.D., Mwankemwa, B.S., Tshabalala, K.G. and Ocaya, R.O. (2020) Effect of Annealing on the Efficiency of Ambient-Atmosphere Fabricated MAPbI_3 Perovskite Solar Cells. *Scientific African*, **8**, e00447. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00447>
 - [22] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., et al. (2013) Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature*, **499**, 316-319. <https://doi.org/10.1038/nature12340>
 - [23] Ibaceta-Jaña, J., Muydinov, R., Rosado, P., Vinoth Kumar, S.H.B., Gunder, R., Hoffmann, A., et al. (2021) Hidden Polymorphism of FAPbI_3 Discovered by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 9476-9482. <https://doi.org/10.1039/d1cp00102g>
 - [24] Wang, J., Shen, W., Hu, J., Chen, J., Li, X. and Zeng, H. (2020) Mechanisms and Applications of Laser Action on Lead Halide Perovskites. *Acta Physico Chimica Sinica*, **37**, Article ID: 2008051. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202008051>
 - [25] Fang, H., Wang, F., Adjokatse, S., Zhao, N., Even, J. and Antonietta Loi, M. (2015) Photoexcitation Dynamics in Solution-Processed Formamidinium Lead Iodide Perovskite Thin Films for Solar Cell Applications. *Light: Science & Applications*, **5**, e16056. <https://doi.org/10.1038/lsci.2016.56>
 - [26] Zhu, Z., Mao, K., Zhang, K., Peng, W., Zhang, J., Meng, H., et al. (2022) Correlating the Perovskite/Polymer Multi-Mode Reactions with Deep-Level Traps in Perovskite Solar Cells. *Joule*, **6**, 2849-2868. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.10.007>
 - [27] Steele, J.A., Yuan, H., Tan, C.Y.X., Keshavarz, M., Steuwe, C., Roeffaers, M.B.J., et al. (2017) Direct Laser Writing of δ - to α -Phase Transformation in Formamidinium Lead Iodide. *ACS Nano*, **11**, 8072-8083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02777>
 - [28] Yan, K., Long, M., Zhang, T., Wei, Z., Chen, H., Yang, S., et al. (2015) Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 4460-4468. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00321>
 - [29] Fang, H., Wang, F., Adjokatse, S., Zhao, N. and Loi, M.A. (2016) Photoluminescence Enhancement in Formamidinium Lead Iodide Thin Films. *Advanced Functional Materials*, **26**, 4653-4659. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600715>
 - [30] Choi, M., Kim, Y., Lim, H., Alarousu, E., Adhikari, A., Shaheen, B.S., et al. (2019) Quantum-Dot Solar Cells: Tuning Solute-Redistribution Dynamics for Scalable Fabrication of Colloidal Quantum-Dot Optoelectronics (Adv. Mater. 32/2019). *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1970225. <https://doi.org/10.1002/adma.201970225>
 - [31] Fang, H., Protesescu, L., Balazs, D.M., Adjokatse, S., Kovalenko, M.V. and Loi, M.A. (2017) Exciton Recombination in Formamidinium Lead Triiodide: Nanocrystals versus Thin Films. *Small*, **13**, Article ID: 1700673. <https://doi.org/10.1002/smll.201700673>
 - [32] Tan, M., Chen, B., Zhang, Y., Ni, M., Wang, W., Zhang, H., et al. (2020) Temperature-Dependent Dynamic Carrier Process of FAPbI_3 Nanocrystals' Film. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 5093-5098. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01138>
 - [33] Yang, J., et al. (2025) Enhanced Near-Infrared Amplified Spontaneous Emission and Stability Improvement of Air-Processed Pure Black-Phase Formamidinium Lead Iodide Perovskite Films. *Advanced Functional Materials*.
 - [34] Jeon, N.J., Noh, J.H., Yang, W.S., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., et al. (2015) Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature*, **517**, 476-480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>