

高压物理学报

高压下金属卤素钙钛矿的结构和性质演化研究进展

朱智凯 栗中杨 孔令平 刘罡

Recent Progress on Structural and Functional Evolutions of Metal Halide Perovskites under High Pressure

ZHU Zhikai, LI Zhongyang, KONG Lingping, LIU Gang

引用本文:

朱智凯, 栗中杨, 孔令平, 等. 高压下金属卤素钙钛矿的结构和性质演化研究进展[J]. 高压物理学报, 2024, 38(5):050101. DOI: 10.11858/gywlb.20230768

ZHU Zhikai, LI Zhongyang, KONG Lingping, et al. Recent Progress on Structural and Functional Evolutions of Metal Halide Perovskites under High Pressure[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(5):050101. DOI: 10.11858/gywlb.20230768

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230768>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下碲基双钙钛矿 Cs_2TeBr_6 的结构及光学性质

Structural and Optical Properties of Telluride Double Perovskite Cs_2TeBr_6 under High Pressure

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

压力诱导 CsCu_2I_3 不可逆非晶化和金属化

Pressure-Induced Irreversible Amorphization and Metallization of CsCu_2I_3

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

Pb系简单钙钛矿氧化物 PbMO_3 (M=3d过渡族金属) 的高温高压制备及物性研究

High Pressure Synthesis and Physical Properties Investigation of Pb-Based Simple Perovskite Oxides PbMO_3 (M=3d transition metals)

高压物理学报. 2024, 38(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230786>

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/gywlb.20230785>

高压合成双钙钛矿 Y_2NiIrO_6 中场冷诱导的巨磁电阻效应

Cooling Fields Induced Giant Magnetoresistance in High-Pressure Synthesized Double Perovskite Y_2NiIrO_6

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

双钙钛矿反铁磁体 $\text{Mn}_2\text{FeOsO}_6$ 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 $\text{Mn}_2\text{FeOsO}_6$

高压物理学报. 2024, 38(1): 010105 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230783>

DOI: 10.11858/gywlxb.20230768

高压下金属卤素钙钛矿的结构和性质演化研究进展

朱智凯^{1,2}, 栗中杨^{1,3}, 孔令平¹, 刘 罡¹

(1. 北京高压科学研究中心, 上海 201203;
2. 广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
3. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要: 过去 10 年里, 金属卤素钙钛矿作为一种性能优异的新型功能材料被广泛应用, 其研究取得了很多重要进展。压力作为一个基本的热力学变量, 可以显著地影响材料的微观结构、原子间相互作用、电子轨道和化学键, 是调节材料结构和性能的一个强大工具。与此同时, 压力也为研究结构与性质之间的关系提供了新路径。结合金刚石对顶砧高压装置以及原位高压表征技术, 总结了金属卤素钙钛矿在高压下的结构及性质变化, 包括高压驱动结构相变, 有序-无序转变, 非晶化, 局部结构演化, 带隙、光致发光、光响应、电阻等性质在压力作用下的变化, 以及高压下特有的奇特性质如金属化转变, 系统分析了此类材料的结构-性质关系, 并对未来的新型材料设计做出了展望。

关键词: 高压; 金属卤素钙钛矿; 结构演化; 半导体; 金刚石对顶砧

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

能源是国民经济和社会发展的基础。随着全球能源短缺和环境污染等问题日益加剧, 太阳能光伏发电因其清洁、安全、便利、高效等特点, 已成为世界各国普遍关注和重点发展的新兴产业。在光伏产业中, 金属卤素钙钛矿 (metal halide perovskites, MHPVs) 电池是近年来炙手可热的新星。其之所以能异军突起, 成为太阳能电池领域中不可或缺的一员, 主要源于以下 3 个原因: 首先, MHPVs 材料具备众多优异的光电特性, 如可调节的带隙、高吸光系数、低激子束缚能、高载流子迁移率、高缺陷容忍度等; 其次, MHPVs 材料制备工艺简单, 可实现材料的半透明、超轻、超薄和柔性等; 最后, MHPVs 材料的原材料来源广泛且储量丰富。杂化金属卤素钙钛矿的结构为 ABX_3 : A 为阳离子, 如有机阳离子甲胺 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)、甲脒 $NH_2CH=NH_2^+$ (FA^+)、金属阳离子铯 Cs^+ 和铷 Rb^+ 等; B 一般为二价金属铅离子 Pb^{2+} 或锡离子 Sn^{2+} ; X 为卤素阴离子, 常为氯离子 Cl^- 、溴离子 Br^- 、碘离子 I^- 等。这些元素在地球上储量丰富, 分布广泛。根据阳离子 A 的种类不同, 可将 MHPVs 分为有机-无机杂化卤素钙钛矿和全无机卤素钙钛矿。

目前, MHPVs 的研究主要侧重光电相关性能的可控增强和材料的稳定性提高 2 个方面。 ABX_3 卤素钙钛矿的结构框架是由无限扩胞的 $[BX_6]^{4-}$ 八面体构成。 $[BX_6]^{4-}$ 八面体之间通过共用顶点连接, A 位无机阳离子或者 A 位有机分子离子刚好填充在八面体围成的空腔中, 可以平衡八面体的电荷, 进而形

* 收稿日期: 2023-10-15; 修回日期: 2023-11-23

基金项目: 国家自然科学基金 (U2032129)

作者简介: 朱智凯 (1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下功能材料性质研究。

E-mail: zhikai.zhu@hpstar.ac.cn

栗中杨 (1999—), 男, 博士研究生, 主要从事高压下功能材料性质研究。

E-mail: zhongyang.li@hpstar.ac.cn

通信作者: 孔令平 (1983—), 女, 博士, 研究员, 主要从事高压同步辐射技术研究。E-mail: konglp@hpstar.ac.cn

刘 罡 (1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压材料科学和高压物理学研究。

E-mail: liugang@hpstar.ac.cn

成稳定的结构。钙钛矿结构及其稳定性可以采用容差因子 $t^{[1]}$ 和八面体因子 $u^{[2]}$ 表示

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_A + r_X)} \quad (1)$$

$$u = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

式中: r_A 和 r_B 分别为 A 位和 B 位阳离子的离子半径, r_X 为阴离子的离子半径。容差因子 t 评估 A 位阳离子是否在钙钛矿八面体框架腔内。八面体因子 u 用来评估 B 位阳离子填充八面体的情况。 $t=1$ 时, 结构为完美的钙钛矿结构。通常情况下, 要形成稳定钙钛矿结构, t 必须在区间 0.81~1.11 内。当 $0.90 < t < 1.11$ 且 $0.44 < u < 0.90$ 时, 钙钛矿晶型为理想立方体结构。当 t 在区间 0.81~1.11 以外时, 可能会导致 $[BX_6]^{4-}$ 八面体的倾斜和对称性的降低。 $t < 0.81$ 时, 结构为正交或四方结构。

除钙钛矿本身固有的性质会导致结构不稳定外, 外部环境(如水分、氧气、热等)也被证明可以引起钙钛矿结构的不稳定^[3]。目前, 尽管基于钙钛矿的单结太阳能电池已经实现了 26.1%^[4] 的功率转换效率(power conversion efficiency, PCE), 钙钛矿的进一步发展依然面临着高转化效率不稳定的困境。在 ABX_3 卤素钙钛矿中, 通过调整 A 位有机或无机阳离子、B 位金属阳离子和 X 位卤素阴离子的组成, 可以形成多种不同性质的钙钛矿, 组分工程也因此成为设计新钙钛矿材料和提高金属卤化物钙钛矿材料性能的常规途径。然而, 组分工程面对许多挑战, 例如无法严格控制组分来精确调控性质变化、不能很好地解决高稳定性与高性能之间的矛盾, 单一使用组分工程在提高材料性能上遇到了瓶颈^[5]。为充分发挥钙钛矿在光伏领域的潜力, 需对钙钛矿的结构与性能之间的关系进行深入研究, 尤其是在不改变材料化学组分的情况下, MHPVs 的晶体结构和电子结构及其物理性质的可控调制对开发其潜在的商业用途至关重要。

1 高压下 MHPVs 的结构演化

压力 p 对材料最直接的影响体现在压力导致的原子间距离减小, 这使得电子杂化和原子间相互作用受到影响。随着技术的发展, 原位中子衍射和同步辐射 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)被用于研究高压下材料的结构, 进而展示压力驱动下的结构变化。高压衍射测试得到的晶胞体积 V 可通过三阶 Birch-Murnaghan 状态方程进行拟合获得, 进而可得到体积模量 B_0 , 从而判断材料的可压缩性。三阶 Birch-Murnaghan 状态方程表示为

$$p(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3)$$

式中: V_0 为环境条件下的晶胞体积, B_1 为状态参数。

MHPVs 的软晶格使其对于压力较为敏感^[6], 施加较小的外部压力可以引起 MHPVs 结构和物理性质的显著变化。此外, 由于离子 A、B 和 X 通常具有不同的可压缩性, 容差因子 t 会随着施加压力而变化。2009 年, 钙钛矿 $MAPbI_3$ 作为敏化剂见证了新一代光伏材料的诞生^[7], 随后, 科学家们对钙钛矿高压结构的研究产生了浓厚兴趣。在诸多 MHPVs 中, 三维有机-无机金属卤素钙钛矿是被研究最多的类型, 它们表现出良好的光伏性能, 特别是明星材料 $MAPbX_3$ ($MA = CH_3NH_3^+$, $X = Br, I$) 深受研究者关注^[8-22]。Wang 等^[23] 报道了室温下 $MAPbBr_3$ 在高达 34 GPa 的静水压力下的相稳定性, 发现了在 2 GPa 以下的 2 个相变($Pm\bar{3}m \rightarrow Im\bar{3} \rightarrow Pnma$)以及从 2 GPa 开始的可逆非晶化, 并分别归因于 $PbBr_6$ 八面体的倾斜和框架的坍塌。 $MAPbI_3$ 的单晶 XRD 实验和结构精修结果表明, 四方 $I4/mcm$ 到正交 $Imm2$ 相变压力低于 0.4 GPa^[11](如图 1(a) 所示)。Capitani 等^[8] 的 $MAPbI_3$ 钙钛矿高压结构数据也表明, 在相对较低的压力(约 0.26 GPa)下发生 $I4/mcm \rightarrow Imm2$ 相变, $Imm2$ 相在体系非晶化前保持稳定, 在 3.65 GPa 左右完全非晶化, 而压力释放后的结晶相为正交晶 $Imm2$ 。这与 $MAPbI_3$ 纳米棒^[21] 在 20.9 GPa 下才完全非晶化的现象存在显著不同, 显示出结构相变的强烈尺寸效应。Yuan 等^[22] 也报道了由于晶体的尺寸和形

貌效应, 块状 BA_2PbI_4 ^[22] 和纳米级尺寸的 BA_2PbI_4 在 2 GPa 下发生的相变显现出完全不同的实验现象。Wang 等^[12] 报道的 MAPbCl_3 在高压下的结构转变为 $Pm\bar{3}m$ (0.6 GPa) $\rightarrow Pm\bar{3}m$ (0.8 GPa) $\rightarrow Pnma$ (2.0 GPa), 其中, 第 1 个立方到立方的等结构转变主要依赖于 MA 阳离子的旋转, 第 2 个转变则与八面体框架的倾斜和扭曲有关; 当压力超过 5.6 GPa 时, 非晶化开始; 20.0 GPa 时, 所有原始峰的强度都突然下降; 卸压后, 非晶样品恢复到最初的 MAPbCl_3 晶体。

由于含铅(Pb)的 MHPVs 中, Pb 具有较大的毒性, 因此, 人们合成了无铅有机卤化物钙钛矿, 如含有锡(Sn)的 MASnX_3 , 并用作吸光活性材料。对于这类材料的高压研究, Wang 等^[24] 报道了 MASnCl_3 在 1 GPa 以下的相变过程为 Pc (常压) $\rightarrow P1$ (1 GPa) $\rightarrow$ 非晶 (>3 GPa); Lü 等^[25] 研究了 MASnI_3 的高压结构, 如图 2(a) 所示, 通过 2 个连续加压-卸压周期后(每个周期的最大压力都高达 30 GPa), 发现低压 0.7 GPa 下发生了 $P4mm \rightarrow Pnma$ 结构转变, 在第 1 次压力超过 30 GPa 时出现了明显的结构无序, 但是在第 2 次压力超过 30 GPa 时没有观察到非晶化, 暗示在压力处理后样品的结构稳定性得到了增强。

与 MA 基钙钛矿相比, FA 基钙钛矿材料由于其优越的光电性能和增强的材料稳定性而受到越来越多的关注。Liu 等^[26] 报道了 FAPbI_3 在 7 GPa 以下的结构稳定, 发现无相变发生。Zhu 等^[27] 报道了 FAPbI_3 纳米晶(nanocrystals, NCs)在低压下发生的相变: $Pm\bar{3}m$ (常压) $\rightarrow Im\bar{3}$ (0.6 GPa)。Wang 等^[28] 观察到 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 在 0.3 和 1.7 GPa 时发生的 2 个相变分别为 $Pm\bar{3}m \rightarrow Imm2$ 和 $Imm2 \rightarrow Immm$, 但 $\delta\text{-FAPbI}_3$ 在压缩时只发生了结构畸变, 高压下 δ 相被扭曲为 $C2/c$ 结构, 比未扭曲的 $P63mc$ 相具有更大的带隙。值得注意的是, $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 卸压至环境条件后的结晶相表现出 $Imm2$ 相, 而不是最初的 $Pm\bar{3}m$ 结构, 表明发生了不可逆转变, 这为利用压力设计新材料以及截获高压结构和性能提供了可能。

为提高 MHPVs 的稳定性, 全无机卤素钙钛矿进入人们的视野。用无机 Cs^+ 取代有机阳离子(MA^+ 和 FA^+)已成为提高 MHPVs 稳定性的一种直接而有效的途径。Xiao 等^[29] 报道了 CsPbBr_3 纳米晶(CsPbBr_3 NCs)在压力下 XRD 谱中的峰除了向更高衍射角方向正常移动外, 并没有经历明显的结构变化, 当压力达到约 2.09 GPa 时, 只检测到少量宽的衍射峰, 表明结晶度下降。Yuan 等^[30] 报道了 CsPbI_3 在 5.6 GPa 时发生 $Pnma \rightarrow P21/m$ 的可逆结构相变。Cao 等^[31] 报道了 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ NCs 在约 0.39 GPa 时发生从立方相向正交相的结构转变, 与正交 CsPbBr_3 NCs 的相变不同。Liang 等^[32] 报道了典型钙钛矿半导体 CsPbI_3 在压缩后的精细结构演化, 即从环境条件下的 $Pnma$ 相到 6.9 GPa 时的 $C2/m$ 结构, 八面体的扭曲程度和 Pb-I 键长明显变化, 体积坍塌 12.2%。Yesudhas 等^[33] 比较了 RP- CsPbBr_3 (RP = Ruddlesden-Popper) 和 CsPbBr_3 (无 RP) 的性质后发现, CsPbBr_3 从环境压力下的正交 $Pnma$ 相转变为 1.7 GPa 时的立方 $Pm\bar{3}m$ 相, RP- CsPbBr_3 则在 0.74 GPa 从 $Pnma$ 相转变为单斜 $P21/m$, 且在 2 GPa 时出现无序特征。Yuan 等^[34] 对 Cs_2SnBr_6 进行了高压研究, XRD 和拉曼光谱实验数据都表明, 在达到 20 GPa 时没有发生相变, 超低的弹性模量 K_0 也显示了 Cs_2SnBr_6 的柔软性。Fu 等^[35] 报道了双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ NCs 的结构, 在 2.3 GPa 时从 $Fm\bar{3}m$ 立方体系转化为 $I4/m$ 四方体系, 如图 1(b) 所示。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的高压同步 XRD^[36] 显示, 在 2.1 GPa 时出现隐藏的局部无序, 如图 2(b) 所示。Geng 等^[37] 的研究表明, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ NCs 首先经历由三方相向单斜相的相变, 然后随着压力的增加而非晶化, 卸压后相变化可逆。

除了具有三维框架结构的 MHPVs 外, 压力对其他维度的 MHPVs, 如层状二维(two-dimentional, 2D)钙钛矿以及零维钙钛矿量子点的结构也有显著影响。Fang 等^[38] 报道了 2D 双钙钛矿 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ($\text{BA} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$) 的相变, 0.6 GPa 之前材料为 $C2/m$ 结构, 当压力增加到 2.1 GPa 时, 晶体结构转变为 $P21/c$, 0.6~2.1 GPa 时两相共存态, 如图 1(c) 所示。Chen 等^[39] 报道了零维钙钛矿量子点 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$ 在高达 80 GPa 压力条件下的结构稳定性, 如图 1(d) 所示, 虽然 XRD 结果仅表现出衍射峰在压力作用下移动, 但在 2 GPa 前后, 材料的体弹性模量 K_0 发生较大变化, 从 13.8 GPa 变为 80.8 GPa, 说明材料经历了等结构相变。

Ma 等^[40] 报道了 2D 层状钙钛矿 CsPb_2Br_5 微孔板(microplates, MPs)在高压下的结构稳定性, 发现晶格常数 c 在 1.6 GPa 时出现急剧下降, 体积坍塌 3%, 但 XRD 数据并不能清楚地反映出该剧变, 表明此

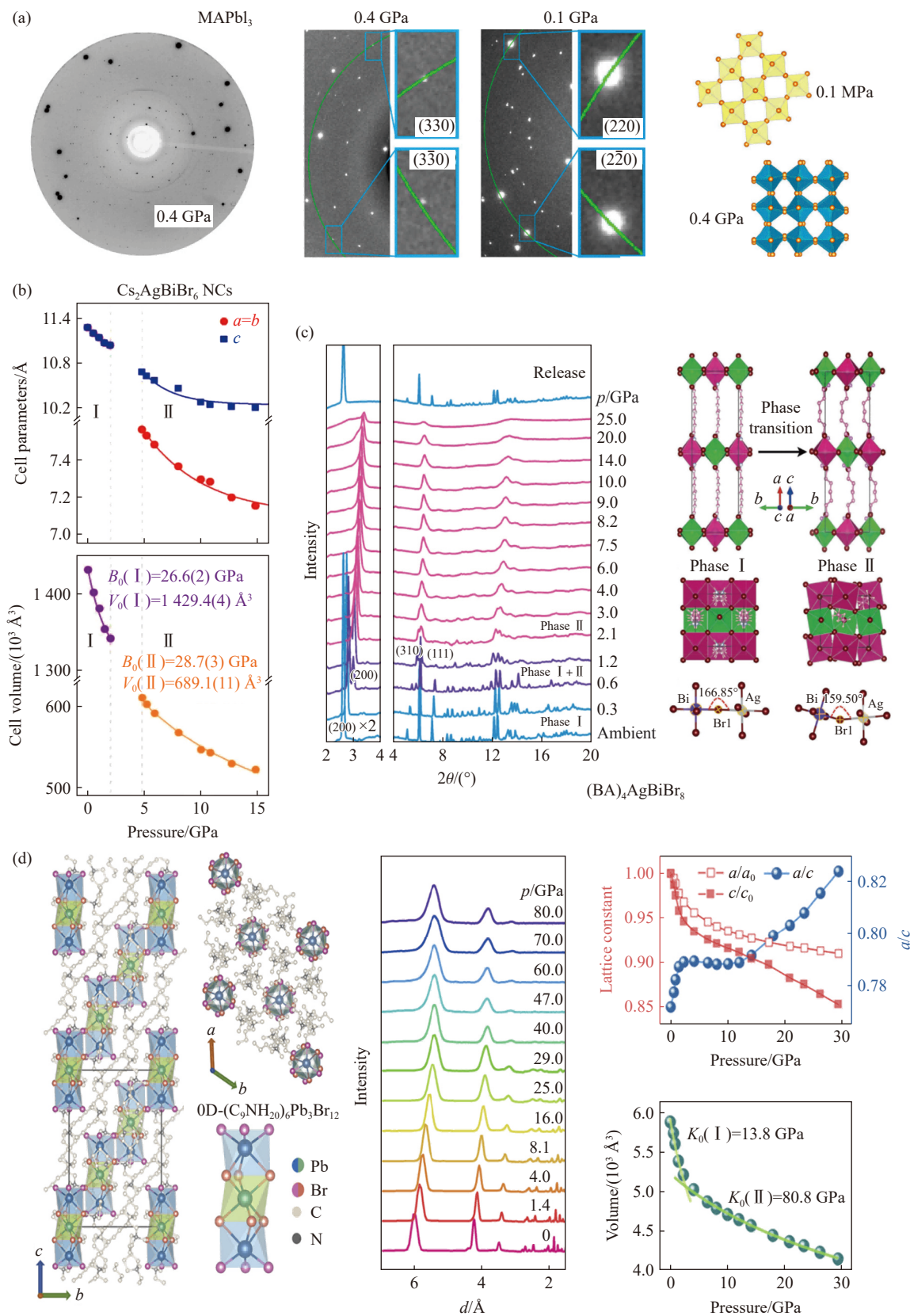


图 1 压力驱动下 MHPVs 的相变: (a) MAPbI₃^[11], (b) Cs₂AgBiBr₆^[35], (c) (BA)₄AgBiBr₈^[38], (d) (C₉NH₂₀)₆Pb₃Br₁₂^[39]

Fig. 1 Pressure-driven phase transitions in different MHPVs: (a) MAPbI₃^[11]; (b) Cs₂AgBiBr₆^[35]; (c) (BA)₄AgBiBr₈^[38]; (d) (C₉NH₂₀)₆Pb₃Br₁₂^[39]

时 CsPb_2Br_5 MPs 经历了等结构相变。Zhang 等^[41] 报道了 2D 层状 $\text{RP}-(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 在非晶化之前保持 $P\bar{1}$ 结构, 21.8 GPa 前无相变发生, c 轴的可压缩性远远大于 a 轴和 b 轴的可压缩性, 这与交替排布的有机和无机层组成的夹层结构相对应。与低可压缩的无机框架相比, 体积庞大的有机阳离子框架具有更大的空间灵活性, 可实现高可压缩性。

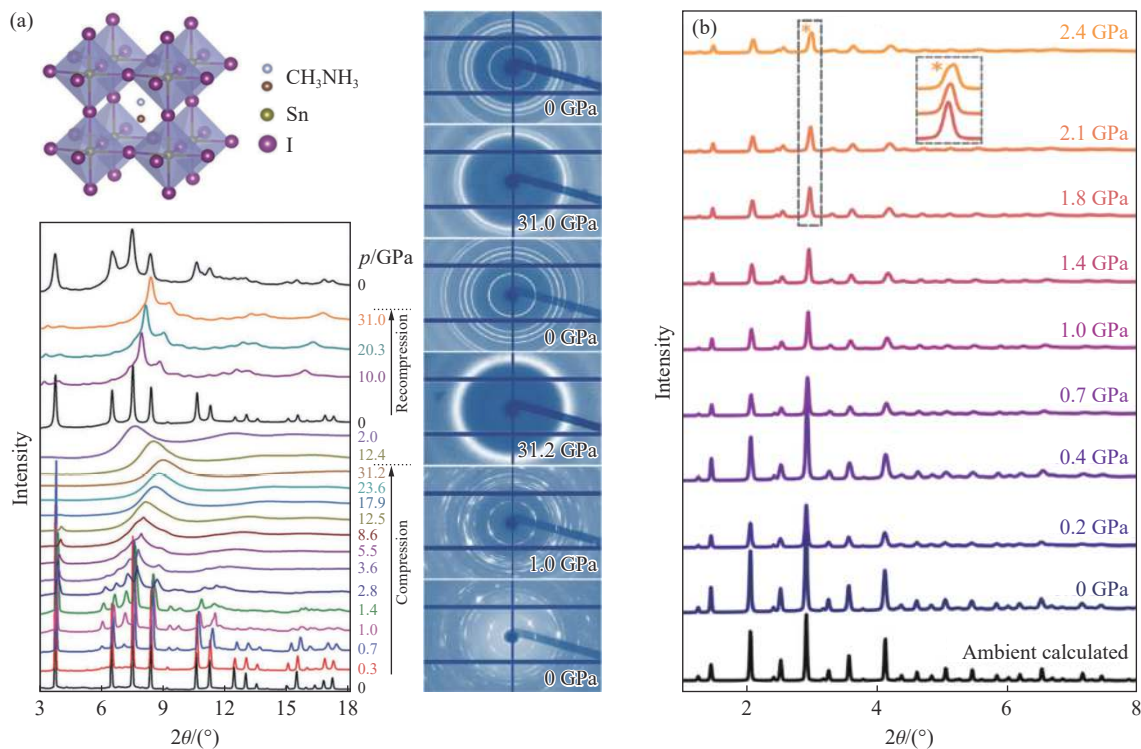


图 2 MHPVs 中压力驱动的非晶化、有序-无序转变、局部无序: (a) MASnI_3 在压缩和再压缩时压力驱动的结构演化^[25], (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 在 2.1 GPa 时隐藏的局部无序^[36]

Fig. 2 Pressure-driven amorphous, ordered-disordered transition, local disorder: (a) pressure-driven structural evolution of MASnI_3 during compression and recompression in MHPVs^[25], (b) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ local disorder at 2.1 GPa^[36]

Zhan 等^[42] 报道了二维 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ 在不超过 30 GPa 的压力下结构稳定, 没有明显的体积坍塌或结构非晶化。二维钙钛矿 $(2\text{meptH}_2)\text{PbCl}_4$ 在高达 30.8 GPa 时尚不是完全非晶态, 2.1 GPa 时有明显的结构坍塌, 呈现等结构相变的特征^[43]。在 $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ 的高压相中发现了一种不寻常的负线性压缩现象^[44], 这是由于八面体沿滑动方向收缩, 但在垂直于滑动方向膨胀, 在以往的卤化物钙钛矿研究中未见报道。

从这些高压工作中^[3, 4, 8, 11-17, 19-38, 40-98] 可以发现一些共同的特征: (1) 压力驱动的相变是由 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体的扭曲、倾斜或旋转引起的; (2) 有机-无机杂化 MHPVs 的第 1 次压力诱导相变通常发生在低压范围内, 一般低于 5 GPa, 这与它们的低弹性模量和对压力或应变的高响应有关; (3) 在某个压力点或者压力区间, 低压相与高压相可以共存; (4) 当施加的压力过高时, 会引起材料非晶化。通过压力形成新结构从而实现新性能, 不仅为探索新材料提供了新的机遇, 更为研究结构-性能关系提供了新的方法。在高压结构研究中需要注意的是, 在研究卤素钙钛矿高压结构时, 通常采用高压 XRD, 然而, 与全无机钙钛矿相比, 杂化钙钛矿中有机基团中的轻原子对 X 射线的敏感度不高, 若想深入探究高压下杂化钙钛矿有机基团的结构变化应采用中子散射。不同研究小组获得的研究结果有时并不一致, 这种差异可能是加压方法不同和实验条件差异所致。不良的静水压条件会导致较高的压力误差, 此外, 还会造成压力各向异性、应变大小和梯度差异, 如图 3(a) 所示。压力条件由压力传递介质和压力加载动力学决定, 通常会促进或改变压力诱导过程。Szafranski 等^[14] 证实了 MAPbCl_3 的结构和性能与压力及时间有关, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示, 为研究 MHPVs 结构的时间依赖特性提供了数据, 同时证实了低压相与高压相

共存的巨大可能性,提醒科研人员后续的高压研究需要在压力稳定后进行,结果分析时也要将时间对结构和性能的影响考虑进去。表 1 总结了卤素钙钛矿在压力下的结构演变。

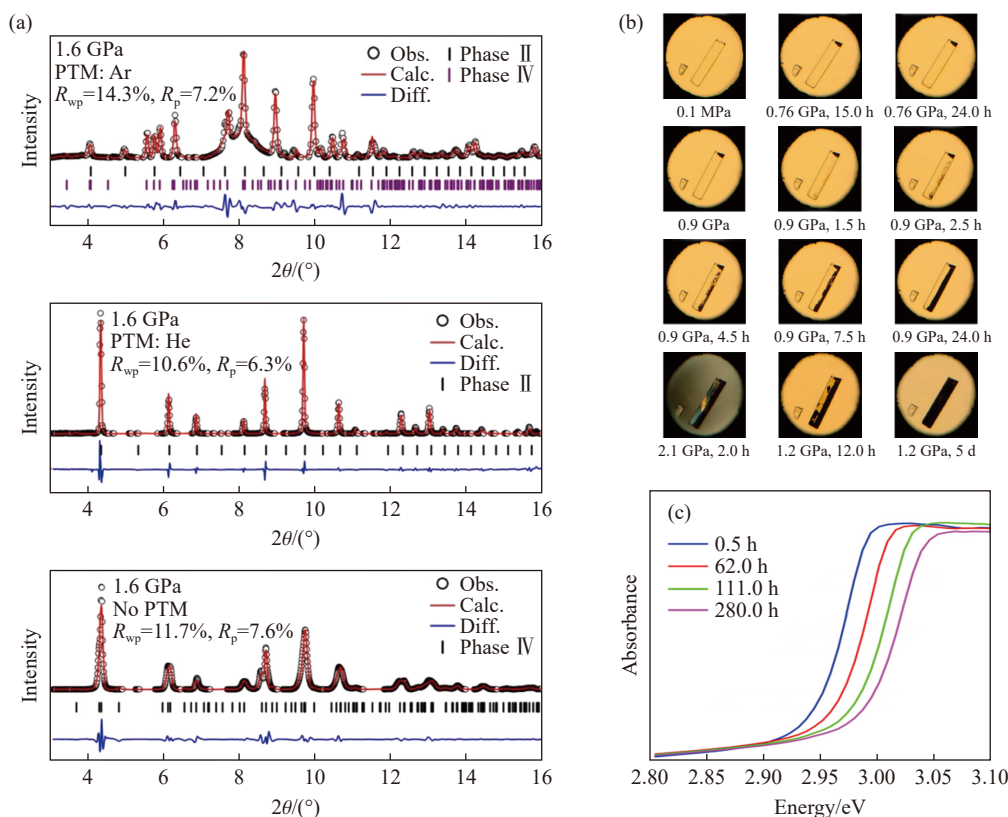


图 3 高压实验条件及时间对结构和性能的影响: (a) 不同传压介质 (pressure-transmitting-medium, PTM) 下 MAPbBr₃ 在同一压力时的结构^[15]; 高压下 MAPbCl₃ 的结构 (b) 和性能 (c) 的时间依赖^[14]

Fig. 3 Effect of high-pressure experimental conditions and time on structure and performance: (a) the structure of MAPbBr₃ at the same pressure under different pressure-transmitting-media^[15], time dependence of structure (b) and performance (c) of MAPbCl₃ under high pressure^[14]

表 1 金属卤化物钙钛矿的压力诱导相变

Table 1 Pressure-induced phase transitions of metal halide perovskite

Material	Phase transitions	Ref.
MAPbBr ₃	$Pm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Im\bar{3}$ (0.4 GPa) $\rightarrow$ $Pnma$ (1.8 GPa)	[23]
MAPbI ₃	$I4/mcm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Imm2$ (0.26 GPa)	[8]
MAPbCl ₃	$Pm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Pm\bar{3}m$ (0.8 GPa) $\rightarrow$ $Pnma$ (2.0 GPa)	[12]
CD ₃ ND ₃ PbI ₃	$I4/mcm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Imm2$ (1.30 GPa) $\rightarrow$ Imm (2.57 GPa)	[18]
MASnI ₃	$P4mm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Pnma$ (0.7 GPa)	[25]
MAPbI _{1.2} Br _{1.8}	$Pm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Im\bar{3}$ (2.7 GPa)	[9]
MASnCl ₃	Pc (ambient pressure) $\rightarrow$ $P1$ (1 GPa) $\rightarrow$ amorphization (above 3 GPa)	[24]
MA ₃ Bi ₂ Br ₉	$P\bar{3}m1$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $P21/a$ (5 GPa)	[64]
FAPbBr ₃	$Pm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Im\bar{3}$ (0.53 GPa) $\rightarrow$ $Pnma$ (2.2 GPa)	[90]
FAPbI ₃	No phase transitions below 7 GPa	[26]
FAPbI ₃ NCs	$Pm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Im\bar{3}$ (0.6 GPa)	[27]
α -FAPbI ₃	$Pm\bar{3}m \rightarrow Imm2$ (0.3 GPa), $Imm2 \rightarrow Immm$ (1.7 GPa)	[28]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Material	Phase transitions	Ref.
$(C_9NH_{20})_6Pb_3Br_{12}$	No phase transitions below 80 GPa	[38]
DABCuCl ₄	$P21/a$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $P2$ (6.4 GPa)	[63]
BA ₂ PbI ₄	$Pbca$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $P21/a$ (2 GPa)	[22]
MHy ₂ PbBr ₄	$Pmn21 \rightarrow P21$ (near 4 GPa)	[74]
Cy ₄ BiBr ₇	No phase transitions below 20.13 GPa	[84]
CsPbBr ₃	Isostructural phase transition (about 1.2 GPa)	[29]
CsPbBr ₃	Isostructural phase transition (1.2 GPa)	[98]
CsPbBr ₃	$Pbnm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $Pm3m$ (1.7 GPa)	[33]
RP-CsPbBr ₃	$Pbnm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $P21/m$ (0.74 GPa)	[33]
CsPbI ₃	$Pnma$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $P21/m$ (5.6 GPa)	[30]
Cs ₂ SnBr ₆	No phase transitions below 20 GPa	[34]
Cs ₂ AgBiBr ₆	$Fm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $I4/m$ (4.5 GPa)	[99]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	No phase transitions below 12.7 GPa	[97]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	No phase transitions below 20.3 GPa	[93]
Cs ₃ Bi ₂ Br ₉	$P\bar{3}m1$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $C2/c$ (10.1 GPa)	[37]
Cs ₂ AgBiCl ₆	$Fm\bar{3}m$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $I4/m$ (5.6 GPa)	[96]
Cs ₂ PbI ₂ Cl ₂	$I4/mmm$ (ambient pressure) $\rightarrow$ $C2/m$ (2.8 GPa)	[44]

值得注意的是,在压力诱导的无序和非晶化过程中也可以观察到材料性能的改进,例如:Lü等^[25]报道了MASnI₃经两轮加压-卸压后结构稳定性增强,第2次加压时发现非晶化推迟;Liu等^[68]报道了(BA)₂(MA)₂Pb₃I₁₀在压缩前的带隙为1.94 eV,加压至26 GPa后再卸压至环境压力时,带隙仍保持在1.78 eV。非晶态的特征是长程无序,为亚稳态,在XRD图谱上表现为较宽的峰或弥散的环。在高压实验中,可以结合中红外峰的半高宽来证明有序-无序转变,如图4(a)和图4(b)所示。通常非晶态的生成

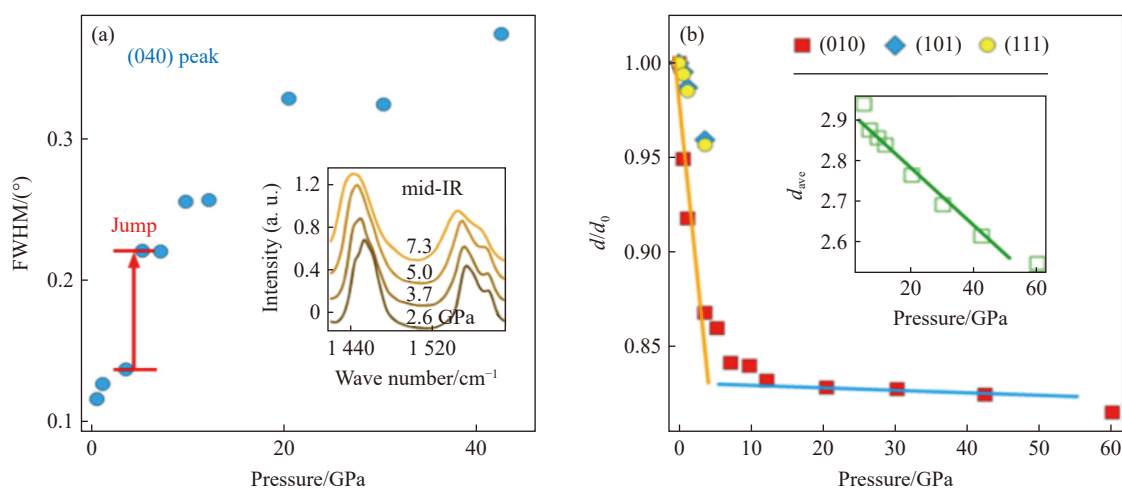


图 4 (a)~(b) 结合中红外峰证明压力下的有序-无序转变^[69], 其中, FWHM 为半峰宽, d 为晶面间距, d_0 为常压下的晶面间距

Fig. 4 (a)~(b) order-disordered transitions under pressure demonstrated by FWHM and d/d_0 and mid-infrared peaks, where FWHM represent full width at half maximum, d represents the interplanar spacing under the current pressure, and d_0 represents the interplanar spacing under ambient condition^[69]

采用熔体快速冷却^[100], 然而高温对含有机组分的非晶态生成不利, 它会诱导有机部分降解。由此可知, 压力诱导无序和非晶化在各种材料中都很常见。这是因为压缩条件下原子间的排斥力增大, 原子扩散减少, 高压不利于发生晶格重构的相变。因此, 可以利用加压来获得加热—冷却方法无法得到的亚稳态材料。

2 高压下 MHPVs 的性能演化

2.1 带隙

压力诱导的晶体结构变化会不可避免地导致电子结构的变化, 进而影响半导体带隙。根据肖克利-奎瑟理论, 太阳能电池的最佳带隙为 1.34 eV^[101], 然而, 卤化物钙钛矿的带隙通常大于这个理想值, 阻碍光电转换效率理论极限的达成, 因此, 缩小 MHPVs 的带隙对于实现光电转换效率理论极限 (33.7%) 意义重大。如第 1 节中所述, 在压缩过程中, 压力显著地改变 MHPVs 的晶格。随着原子间距的减小, 系统内的电子分布和轨道相互作用随之改变, 从而能带结构得到调整。一般来说, 在 ABX₃ 卤素钙钛矿中, B—X 键的缩短使带隙变窄, B—X—B 的角弯曲使带隙变宽^[26, 68]。对于具有 [BX₆]⁴⁻八面体的有机-无机卤素钙钛矿, 带隙的压力响应在 17~100 meV/GPa 之间^[102]。

卤化物钙钛矿的带隙演化可以通过吸收光谱和光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱等原位高压光学测量获得^[103], 具体方法为: 首先定位光致发光的峰值位置, 然后利用 Tauc plot 线性拟合^[104], 最后通过原位高压紫外吸收光谱计算带隙。需要注意的是, 在压缩条件下, 随着压力的增加, PL 强度会减弱, 最终无法检测到信号。Tauc plot 线性拟合主要是基于 Tauc 等^[104]提出的公式

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

式中: α 为吸光系数; h 为普朗克常数; ν 为频率; B 为常数; E_g 为半导体禁带宽度, 指数 n 与半导体类型直接相关, 对于直接带隙, $n = 1/2$, 对于间接带隙, $n = 2$ 。由式 (4) 可知, $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 与 $h\nu$ 成线性关系, 可用于估算 E_g 。通过 Tauc plot 求 E_g 时, 可以直接用吸光度 (absorbance, Abs) 替代吸光系数 α 。

Kong 等^[11]报道了 MAPbI₃ 和 MAPbBr₃ 在低于 2 GPa 时的带隙随压力升高先红移后蓝移的现象。Liu 等^[26]发现在压力升至 2.1 GPa 的过程中, FAPbI₃ 的带隙从 1.489 eV 减小到 1.337 eV。引人注目的是, 在卸压到环境压力后, FAPbI₃ 的带隙变为 1.447 eV, 并没有恢复到 1.489 eV 的初始状态。通过比较压缩前和卸压后的 XRD 数据, 可以发现, 卸压后的 FAPbI₃ 保留了部分高压环境下的结构。(PEA)₂PbI₄ 在 5.8 GPa 左右发现直接带隙至间接带隙的转变, 即发生结构转变, 当压力释放时, 直接带隙恢复, 这是压力导致苯环在阳离子中的堆积方式不同造成的^[105]。

α -CsPbI₃ NCs 在常温常压下的带隙为 1.72 eV, 当压力增加到 0.38 GPa 时, 带隙缩小 0.03 eV, 但进一步压缩后, 带隙从 1.69 eV 增加到 1.76 eV, 这是由于立方相到正交相的相变所致^[31]。CsPbBr₃ 单晶在压缩过程中的带隙随压力增加先红移后蓝移, 在 3 GPa 左右发生直接带隙至间接带隙的转变, 卸压后 (接近常温常压) 间接带隙保持了下来^[106]。高压下, Cs₃Bi₂I₉ 的带隙经历了持续且明显的减小过程, 在 12.1 GPa 时最佳带隙为 1.12 eV, 这是由于随着压力的增加, Bi—I 键收缩, 并且 Bi—I—Bi 键角减小, 致使电子波函数重叠加大^[97]。

综上所述, 可以发现: (1) 压力作为一个强大的工具, 即使在小于 1 GPa 的低压力范围内也可以显著改变 MHPVs 的带隙; (2) 在 MHPVs 材料中, 带隙随压力的变化包括蓝移和红移 2 种; (3) 压力可以实现间接带隙与直接带隙之间的转变; (4) 带隙调控主要基于金属 B 与卤化物 X 离子之间的电子波函数重叠机制。由于 A 位阳离子对 [BX₆]⁴⁻八面体的稳定性和倾斜度有很强的影响, 因此, A 位阳离子也能间接影响带隙。然而, 压力作用下不同 A 位阳离子对带隙调谐的机制仍没有被很好地理解。例如, 苯甲基铵 (phenyl methylammonium, PMA) 与苯乙基铵 (phenyl ethylammonium, PEA) 阳离子仅 CH₂ 基团不同, 但 (PMA)₂PbI₄ 与 (PEA)₂PbI₄ 的高压行为却大相径庭。(PMA)₂PbI₄ 在压缩时的带隙减小量最大, 为 0.89 eV; 而 (PEA)₂PbI₄ 的带隙仅在轻微压缩时带隙减小量最大, 达 0.43 eV, 随后, 带隙再次增大, 在更高

的压力下 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 转变为间接带隙^[76]。图 5(a) 总结了压缩条件下不同 MHPVs 的带隙演化, 可以看出, 基本有 2 种演化趋势: 一种是带隙随着压力增加一直减小, 另一种是带隙随压力增加带隙先减小随后增大最后再次减小。图 5(b) 展示了压缩条件下 Pb—I—Pb 的键长和键角的变化, 可见, 键长和键角在压力作用下变小^[68]。

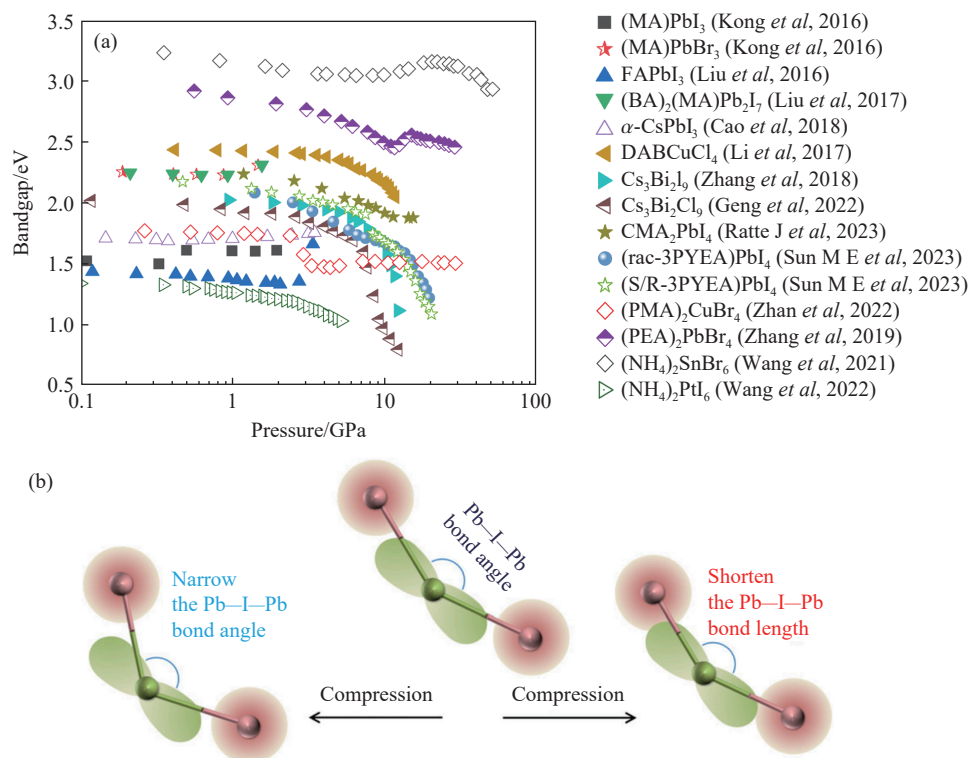


图 5 带隙的压力依赖性: (a) 不同卤素钙钛矿中的带隙演化^[11, 26, 31, 41-42, 55, 63, 69, 76, 85, 89, 97, 105, 107],
(b) 压缩下 Pb—I—Pb 键的键长和键角的变化^[68]

Fig. 5 Pressure dependence of band gap: (a) band gap evolution in different halogen perovskites^[11, 26, 31, 41-42, 55, 63, 69, 76, 85, 89, 97, 105, 107],
(b) changes of bond length and bond angle of Pb—I—Pb bonds under compression^[68]

2.2 PL

PL 现象是物质吸收能量后再以光辐射的形式发射能量的过程。Jaffe 等^[9]报道了 $\text{MAPbI}_{1.2}\text{Br}_{1.8}$ 的 PL 能量随时间和压力的变化, 如图 6(a) 所示。总体上看, PL 强度随压力的增加而减小; 在 0.2 GPa 时峰 1 (Peak 1) 随着光照持续时间的增加 (以 8 s 为间隔, 光照时长最大为 150 s) 而红移; 0.6 GPa 时, 新出现峰 2 (peak 2), 表明压力导致一个新的 PL 状态产生; 随着光照持续时间继续增加, 峰 2 位置不变, 峰 1 仍然红移; 当压力增加到 0.7 GPa 时, 峰 1 几乎不可见, 同时峰 2 的强度增加; 0.9 GPa 时, 只有峰 2 可见; 1.6 GPa 后 PL 消失。

在 2D 钙钛矿 $(2\text{meptH}_2)\text{PbCl}_4$ 中观察到了一种由压力引起的不寻常的暖白光发射增强现象, 如图 6(b) 所示, 压力范围为 2.1~9.9 GPa^[43]。与此同时, PL 相对量子产率也显著增加。在 2.1 GPa 压力下, 八面体畸变和有机阳离子演化引发结构坍塌, 导致发射突然增强。随后, 八面体塌缩促进了自捕获激子的形成, 而非辐射跃迁的显著抑制导致压力诱导的 PL 持续增强。Zhang 等^[96]进行了原位高压 PL 实验, 以探索 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的发光行为。在环境压力下, $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 的 PL 表现为一个宽的橙色谱, 如图 6(c) 所示。随着压力的增加, PL 峰明显蓝移, 在 5.1 GPa 后则慢慢红移。PL 峰向更高能量方向移动 (反斯托克斯位移) 的行为与此前报道的传统铅基卤化盐钙钛矿直接跃迁的高压研究明显不同, 表明 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 具有不同的电子跃迁机制。具有较大斯托克斯位移的宽谱发射可归因于强电子-声子耦合引起的激子自捕获过程。如图 6(d)~图 6(e) 为常温常压和高压下自捕获激子发射示意图^[38], 高压条件

有利于自捕获激子的形成和电子-声子耦合的增强。此外,高压下自捕获激子的非辐射复合过程受到了极大的抑制。

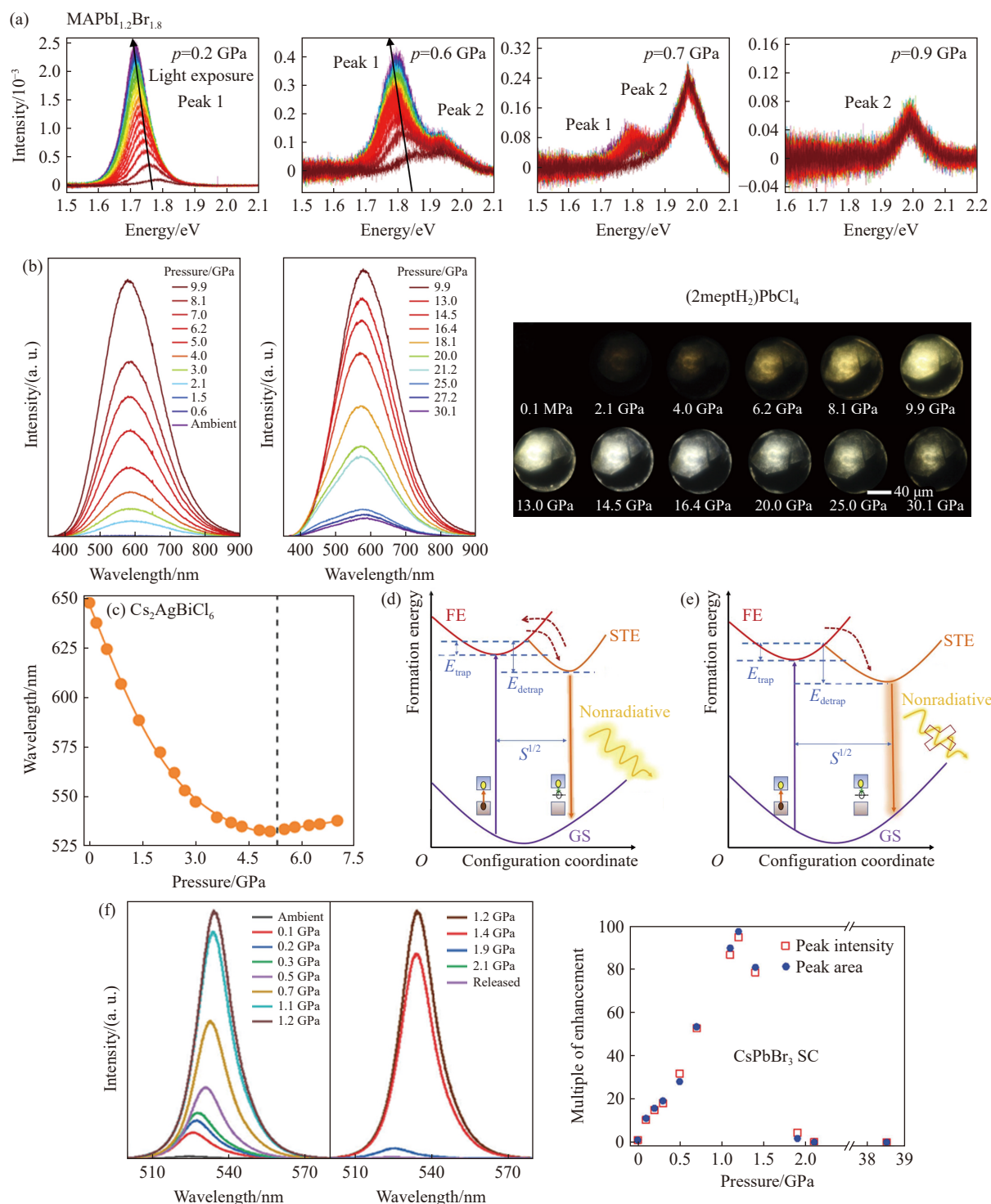


图 6 不同 MHPVs PL 的压力依赖: (a) MAPbI_{1.2}Br_{1.8}^[9] 的 PL 谱, (b) (2meptH₂)PbCl₄ 钙钛矿的 PL 压力依赖和压力下的光学图像^[43], (c) Cs₂AgBiCl₆^[96] 的 PL 谱, (d)~(e) 常温常压和高压下自捕获激子发射的演化示意图^[96], (f) CsPbBr₃ 单晶的 PL 压力依赖^[106]

Fig. 6 Pressure dependence of different MHPVs PL: (a) MAPbI_{1.2}Br_{1.8}^[9]; (b) pressure dependence of PL and optical image of (2meptH₂)PbCl₄^[43]; (c) Cs₂AgBiCl₆^[96]; (d)~(e) schematic diagram of the evolution of self-captured exciton emission under environmental conditions and high pressure^[38]; (f) pressure dependence of PL in CsPbBr₃ single crystal^[106]

Gong 等^[106]报道了 CsPbBr₃ 单晶压缩过程中的 PL 演化, 如图 6(f) 所示。压力在 1.2 GPa 以下时, PL 强度随压力的升高显著增加; 1.2 GPa 时, 光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 显著增加了 90 倍以上; 在 1.4~2.4 GPa 区间, 随着压力的增加, PL 强度迅速下降。高压下 0D(bmpy)₆[Pb₃Br₁₂] 的 PL 强度随着压力的增加而显著增强, 并在 26 GPa 左右达到最大值, 进一步增大压力后, PL 强度逐渐降低, 引人注目的是, 即使在 80 GPa 压力下仍然可以检测到 PL, 表明该杂化系统具有非凡的结构稳定性^[38]。

综上所述, 采用高压这一手段实现钙钛矿材料的发光调控是可行的。多数 MHPVs 材料的 PL 在高压下最终趋于消失, 一方面是因为高压下结构非晶化提供了额外的光子复合通道, 另一方面是因为高压下原子间距缩小, 原子之间的作用力变大。PL 的增强一般有 2 个原因, 一是高压下非辐射复合被抑制, 二是压缩导致的结构畸变促进的电子-声子耦合的加强造成自陷激子的形成。表 2 统计了不同卤素钙钛矿的 PL 发生和消失的压力点。

表 2 不同 MHPVs 的 PL 发生和消失压力
Table 2 Pressures corresponding PL occurrence and disappearance for different MHPVs

Material	Dimension	Initial pressure of PL/GPa	PL annihilation pressure/GPa	Ref.
MAPbCl ₃	3D	Ambient	7.20	[108]
MAPbBr ₃	3D	Ambient	4.85	[108]
MAPbBr ₃	3D	Ambient	4.00	[109]
MAPbI ₃	3D	Ambient	2.70	[10]
MAPbI _{1.2} Br _{1.8}	3D	Ambient	1.60	[9]
CsPb ₂ Br ₅	3D	Ambient	2.23	[40]
CsPbBr ₃	3D	Ambient	2.40	[106]
Cs ₂ AgBiCl ₆	3D	Ambient	8.00	[96]
(BA) ₂ PbI ₄	2D	Ambient	10.00	[110]
(BA) ₂ PbI ₄	2D	Ambient	12.60	[22]
(PEA) ₂ PbBr ₄	2D	Ambient	15.60	[41]
(PEA) ₂ PbI ₄	2D	Ambient	7.60	[111]
(HA) ₂ (GA)Pb ₂ I ₇	2D	Ambient	9.48	[112]
(BA) ₂ (MA)Pb ₂ I ₇	2D	Ambient	4.70	[69]
(GA)(MA) ₂ Pb ₂ I ₇	2D	Ambient	7.00	[46]
(BA) ₄ AgBiBr ₈	2D	2.50	25.00	[39]
C ₄ N ₂ H ₁₄ PbBr ₄	1D	Ambient	9.00	[91]
C ₄ N ₂ H ₁₄ PbBr ₄	1D	Ambient	24.81	[113]
C ₄ N ₂ H ₁₄ SnBr ₄	1D	2.06	20.02	[114]
CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₃ PbBr ₃	1D	Ambient	7.30	[115]
CsCu ₂ I ₃	1D	Ambient	16.00	[116]
(bmpy) ₉ [ZnBr ₄] ₂ [Pb ₃ Br ₁₁]	0D	Ambient	18.20	[117]
(bmpy) ₆ [Pb ₃ Br ₁₂]	0D	Ambient	>80	[38]
(MA) ₃ Bi ₂ I ₉	0D	Ambient	9.00	[118]
Cs ₄ PbBr ₆	0D	3.01	18.23	[119]
Cs ₃ Bi ₂ I ₉	0D	Ambient	9.30	[97]

2.3 载流子寿命

载流子寿命 τ 是决定材料光伏性能的重要参数。钙钛矿晶体的 PL 衰变动力学在很大程度上受晶体生长过程中形成的缺陷态的影响, 因此不同样品之间的载流子寿命不同。Kong 等^[11] 报道了 MAPbI₃ 钙钛矿单晶的载流子寿命在压力下的演化行为, 如图 7(a) 所示。该团队通过原位高压时间分

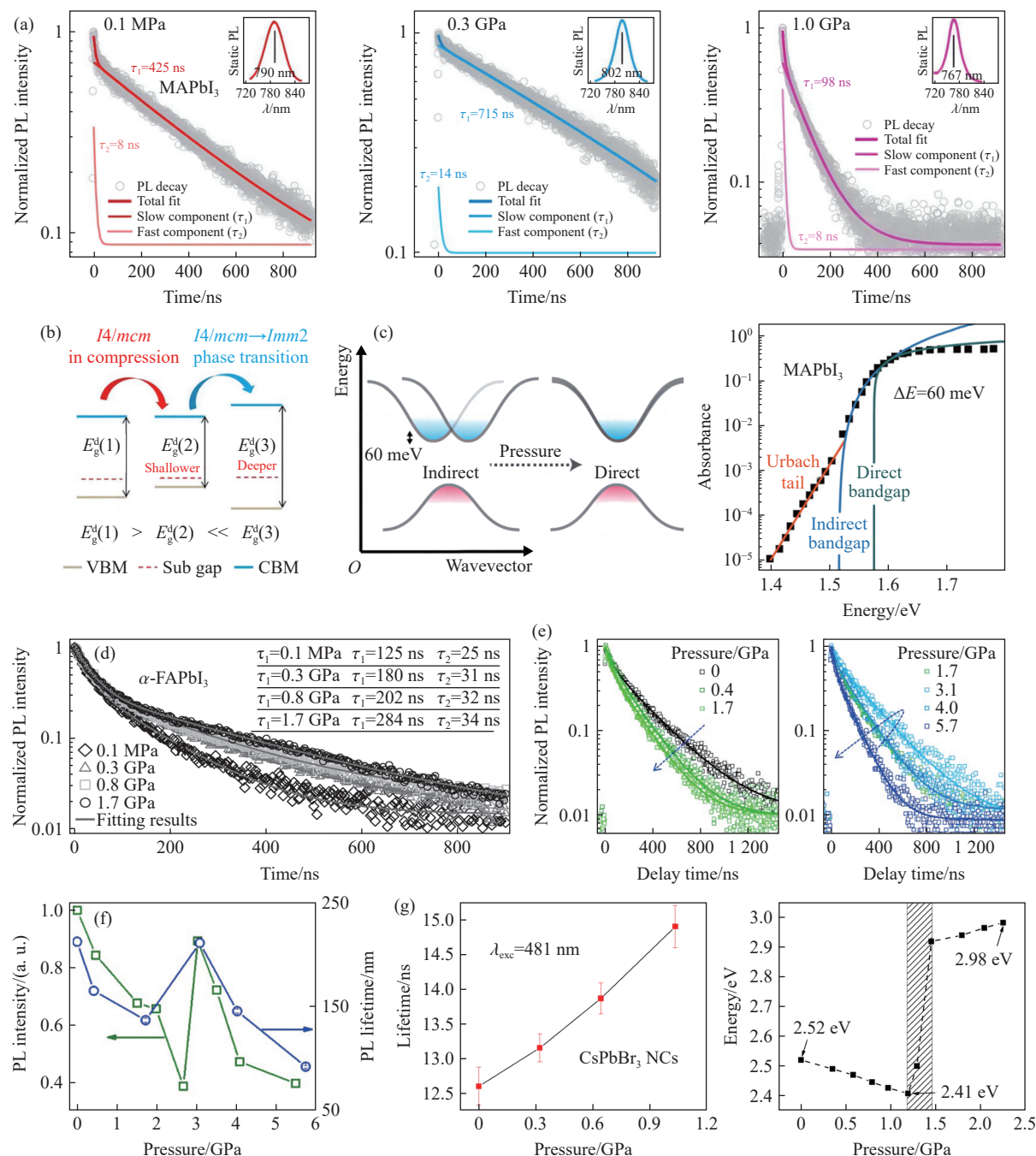


图 7 (a) MAPbI₃ 的压力依赖 PL 衰减动力学^[11], (b) MAPbI₃ 靠近价带顶的缺陷态在压力下变浅^[11], (c) MAPbI₃ 的弱间接带隙^[120], (d) α -FAPbI₃ 的压力依赖 PL 衰减动力学^[26], (e) 不同压力下 MAPbI₃ MC 的压力依赖 PL 衰减动力学^[19], (f) MAPbI₃ MC 平均 PL 寿命和 PL 强度的压力依赖^[19], (g) CsPbBr₃ NCs 载流子寿命和带隙的压力依赖^[29]

Fig. 7 (a) MAPbI₃ pressure-dependent PL attenuation kinetics^[11], (b) pressure dependence of defect states in MAPbI₃^[11], (c) weak indirect bandgap of MAPbI₃^[120], (d) α -FAPbI₃ pressure-dependent PL attenuation kinetics^[26], (e) pressure-dependent PL decay kinetics of MAPbI₃ MC^[19], (f) pressure dependence of average PL lifetime and PL intensity of MAPbI₃ MC^[19], (g) pressure dependence of carrier lifetime and bandgap in CsPbBr₃ NCs^[29]

辨光致发光(time-resolved photoluminescence, TRPL)测试研究了压力对载流子寿命的影响,发现在压缩条件下 MAPbI₃ 单晶的载流子寿命显著提高,0.3 GPa 时,载流子寿命达到峰值,比常温常压下高 50% 以上。另外,载流子寿命峰值对应的压力与最窄带隙对应的压力(0.32 GPa)几乎完全一致。这是因为随着压力的升高,尽管 Pb—I—Pb 键角保持在近 180°,但键长在压力作用下缩短,轨道耦合增强,并推动价带顶(valence-band maximum, VBM)上升,在靠近 VBM 的间隙中已存在的陷阱态变得更浅,如图 7(b) 所示。MAPbI₃ 多晶样品的研究表明,多晶样品的载流子寿命比单晶样品短得多,因为它们具有更多的结构缺陷态和更快的陷阱诱导复合率^[11]。

传统半导体或表现为强吸收和短载流子寿命(直接带隙半导体),或表现为弱吸收和长寿命(间接带隙半导体)。甲基铵碘化铅钙钛矿 MAPbI₃ 被认为是直接带隙半导体,但 Wang 等^[120] 的研究表明,实际上它在低压下呈现出 60 meV 的弱间接带隙,如图 7(c) 所示,这是因为自旋-轨道耦合导致导带的 Rashba 分裂,间接带隙的发现解释了强吸收与长载流子寿命^[11] 之间的显著矛盾。与 MAPbI₃ 相比, FAPbI₃ 钙钛矿具有更短的载流子寿命^[121]。常温常压下, α -FAPbI₃ 钙钛矿样品具有慢速和快速 PL 动力学叠加的性质,慢速和快速动力学在压缩时都表现出 PL 强度的明显上升^[126],如图 7(d) 所示,在 1.7 GPa 时,载流子寿命达到峰值 284 ns,是常温常压下峰值 125 ns 的 2 倍多。随着压力进一步增加,在 2.4 GPa 下,载流子寿命急剧下降,可以归因于更高的压力下原子畸变导致的更多缺陷态。

Yin 等^[19] 报道了高压下 MAPbI₃ 钙钛矿微晶(microcrystals, MCs)的 PL 衰减动力学,如图 7(e) 和 7(f) 所示,结果显示,平均 PL 寿命及 PL 强度的变化与压力的变化趋势一致。Xiao 等^[29] 报道了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ NCs 在 481 nm 激光下的 PL 衰减动力学,如图 7(g) 所示,当外部压力接近 1.03 GPa 时,载流子寿命(12.6 ns)显著增加 19%。

综上所述,通过压力可以调控载流子寿命,其主要调控机制是通过改变结构从而改变缺陷态的位置和数量。具体表现为:一方面压力推动 VBM 上升,使靠近 VBM 的间隙位置的陷阱态更浅,导致辐射复合增加,进而获得更长的载流子寿命;另一方面,压力诱导材料结构畸变,导致缺陷态增加,陷阱诱导复合率变大,使得载流子寿命减小。

2.4 光电流和电阻

光响应性能和电输运性能是光伏材料的关键参数,光响应性与材料的光收集能力有关。响应率 R 的计算式为

$$R = \frac{I_{ph}}{PS} \quad (5)$$

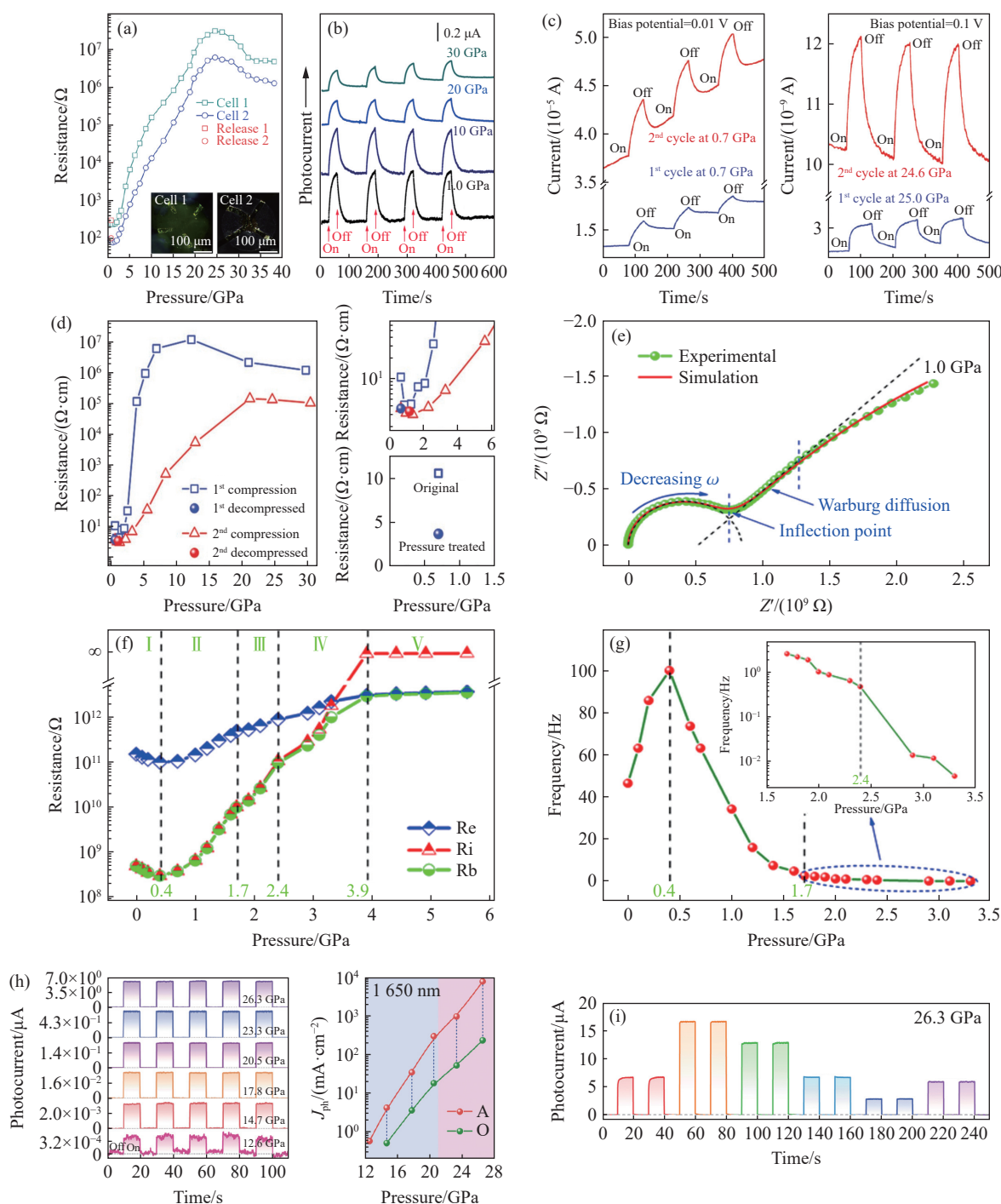
式中: I_{ph} 为光电流, P 为激光功率密度, S 为器件有效检测区域面积。由式 (5) 可知,光响应与光电流成正比。在高压下通过原位交流阻抗谱和原位光电流测量,可以深入了解压力对 MHPVs 材料光电性能的影响。

Wang 等^[23] 报道了 MAPbBr₃ 在不同压力下的电阻和可见光响应。原位电阻实验结果如图 8(a) 所示:在小于 2 GPa 的低压区没有观察到电阻变化;在压力增加至 2 GPa 的过程中,2 个压力装置中的样品的电阻均逐渐增加,在 25 GPa 左右,电阻达到最大值,此时的电阻比起始值高 5 个数量级。原位光电流结果如图 8(b) 所示,在整个测量压力范围内,材料对可见光照明的开—关有明显的响应。尽管在较高的压力下,非晶化使光电流在一定程度上下降,但在高达 30 GPa 时仍能观察到光电流的存在。Lü 等^[25] 在所测量的压力范围内,通过开启和关闭可见光照明,发现 MASnI₃ 对可见光有明显的响应。尽管非晶态 MASnI₃ 的光电流强度大幅减少,但在高压下仍具有一定的幅值。图 8(c) 分别显示了低压(0.7 GPa)和高压(24.6 和 25.0 GPa)下 MASnI₃ 在 2 次压力循环中的光电流。值得注意的是,在第 2 个压力循环过程中,材料在低压区 and 高压区的光电流都明显高于第 1 个压力循环过程中的光电流。此外,第 2 个压力循环过程中较高的暗电流表明处理后的 MASnI₃ 具有更高的迁移率。图 8(d) 显示: MASnI₃ 的电阻率先随着压力的增加而减小,然后,急剧上升,直达 12 GPa 左右的峰值。这与 2 种相互竞争机制有关:在较低压力下,键的缩小占主要地位,导致电阻减小;在较高压力下,压力诱导非晶化,导致电阻急剧增

加。Ou 等^[21]研究了 MAPbI₃ 纳米棒的电输运和结构特性。MAPbI₃ 的可见光响应在 3 GPa 以下保持稳定,在 MAPbI₃ 变为无定形时受到抑制。

CsPbI₃、CsPbBr₃、MAGeCl₃、MASnCl₃ 被认为是卤化物离子导体^[122–124]。在 MAPbI₃ 中,任何组成离子(MA⁺、Pb²⁺、I⁻)都可能迁移,甚至包括 H⁺^[125]。Yan 等^[126]通过原位交流阻抗谱实验研究了 MAPbBr₃ 多晶的电输运性能,结果见图 8(e)~图 8(g)。研究结果证实了 MAPbBr₃ 多晶中离子电导和电子电导共存,离子-电子跃迁发生在 3.3 GPa。Nyquist plots 中离子迁移的典型特征是向上倾斜的直线,半圆代表电子传导。

Li 等^[65]研究了卤化物钙钛矿 Cs₃Bi₂I₉ 在压力诱导非晶化过程中的光电特性,结果见图 8(h)~



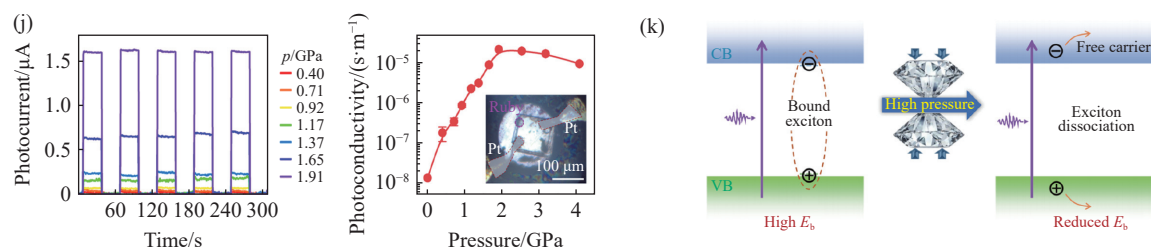


图 8 压力驱动的不同 MHPVs 的光电性质的演化: (a)~(b) MAPbBr₃^[23], (c)~(d) MASnI₃^[25], (e)~(g) MAPbBr₃ 多晶的电输运性能^[126], (h)~(i) Cs₃Bi₂I₉ 的增强的光电流和宽带光响应^[65], (j) Cs₂PbI₂Cl₂ 在 2 GPa 下的显著的光电流增强^[44], (k) 压力促进的激子解离示意图^[44]

Fig. 8 Pressure-driven evolution of photoelectric properties of different MHPVs: (a)~(b) MAPbBr₃^[23]; (c)~(d) MASnI₃^[25]; (e)~(g) electrical transport performance of MAPbBr₃ polycrystalline^[126]; (h)~(i) enhanced photocurrent and broadband light response of Cs₃Bi₂I₉^[65]; (j) significant photocurrent enhancement at 2 GPa for Cs₂PbI₂Cl₂^[44]; (k) schematic diagram of stress-facilitated exciton dissociation^[44]

图 8(i)。在氙灯照明下, 光电流显著增加近 5 个数量级。有趣的是, 在进一步的连续压缩下, 在 520~1650 nm 范围内获得了稳定、高增益、压力可调谐的光响应。Cs₃Bi₂I₉ 的特殊光电特性与 Bi—I 键相互作用急剧增强有关, 相互作用的增强提高了轨道重叠程度, 即使在非晶结构阶段, 该相互作用对轨道重叠程度的影响也同样存在。

Guo 等^[44]报道了全无机二维钙钛矿 Cs₂PbI₂Cl₂ 的光电流显著增强, 见图 8(j)。在实验可达到的 2 GPa 压力下, 光电流与初始值相比实现了超过 3 个数量级的增长。这是因为激子能否解离成自由载流子取决于结合能 E_b , 常温常压下, 相对较高的 E_b 使激子稳定, 压力作用下, E_b 减小, 激子容易成为自由载流子。图 8(k) 为压力促进激子解离的示意图。

综上所述, 在压力作用下, 钙钛矿的光响应和电输运性能能够得到有效调控。其主要机制是: 压力作用下的轨道重叠程度和自由载流子增加, 致使光电流增加, 与此同时, 高压下材料的非晶化会使电子出现严重的局域化, 进而可能导致很高的电阻。

2.5 金属化

压力驱动半导体金属化是高压下的特有现象。由 2.1 节可知, 压缩条件下键长缩短和键角减小会导致带隙减小, 因此, 在足够高的压力下带隙完全闭合是有可能的。

判断金属化一般可以采取 3 种方法: 一是红外反射光谱, 带隙越小, 反射率越大, 金属化后反射率几乎不变; 二是红外透射光谱, 带隙越小, 透过率越小; 三是变温电阻测试, 若 dR/dT 为负, 则为半导体, 反之, 为金属。

2017 年, Jaffe 等^[13]报道了 64 GPa 压力下 MAPbI₃ 的 1.6 eV 光学带隙闭合, 如图 9(a)~图 9(b) 所示。通过测量可见光和红外光的吸收光谱, 观察到 MAPbI₃ 在压缩过程中的带隙演变: 在低压区带隙先减小后增大; 6 GPa 以后, 随着压力的增加, 带隙不断减小, 35 GPa 以后, 带隙减小得更快。这之前发现的 MAPbI₃ 的电导率在 35 GPa 以上急剧增加对应^[9], 证实了该压力下电子行为的改变。在 51 GPa 以上, 强吸收导致带隙的测定变得困难, 因此, 通过红外反射光谱获得了反射率, 结果见图 9(c), 可以发现, 在 60 GPa 反射率突然增加。图 9(d) 显示了电导率的压力依赖性, 确定了半导体到金属的转变。Lin 等^[127]展示了一种电荷有序的全无机卤化物双钙钛矿 Cs₂In(I)In(III)Cl₆, 发现了一种压力驱动的、完全可逆的半导体-金属相变, 如图 9(e)~图 9(f) 所示。图 9(e)~图 9(f) 显示: 拉曼特征峰随着压力的增加发生蓝移, 在约 22 GPa 完全消失; 光学带隙逐渐减小, 在约 14 GPa 后出现宽带金属的吸收特征。根据拉曼光谱和吸收光谱, 半导体-金属相变从 14 GPa 开始, 至 22 GPa 结束, 与 DFT 计算结果一致。Kong 等^[18]报道了氟化的 CD₃ND₃PbI₃ 在 72 GPa 时的半导体金属化, 如图 9(g)~图 9(i) 所示。Wang 等^[107]研究了 (NH₄)₂PtI₆ 在高压下的带隙和结构演变, 结果表明, (NH₄)₂PtI₆ 的带隙在 0.12 GPa 的低压下突破了 Shockley-Queisser 极限(理论上此时可以得到单 p-n 结太阳能电池可获得最大的理论能量转换效

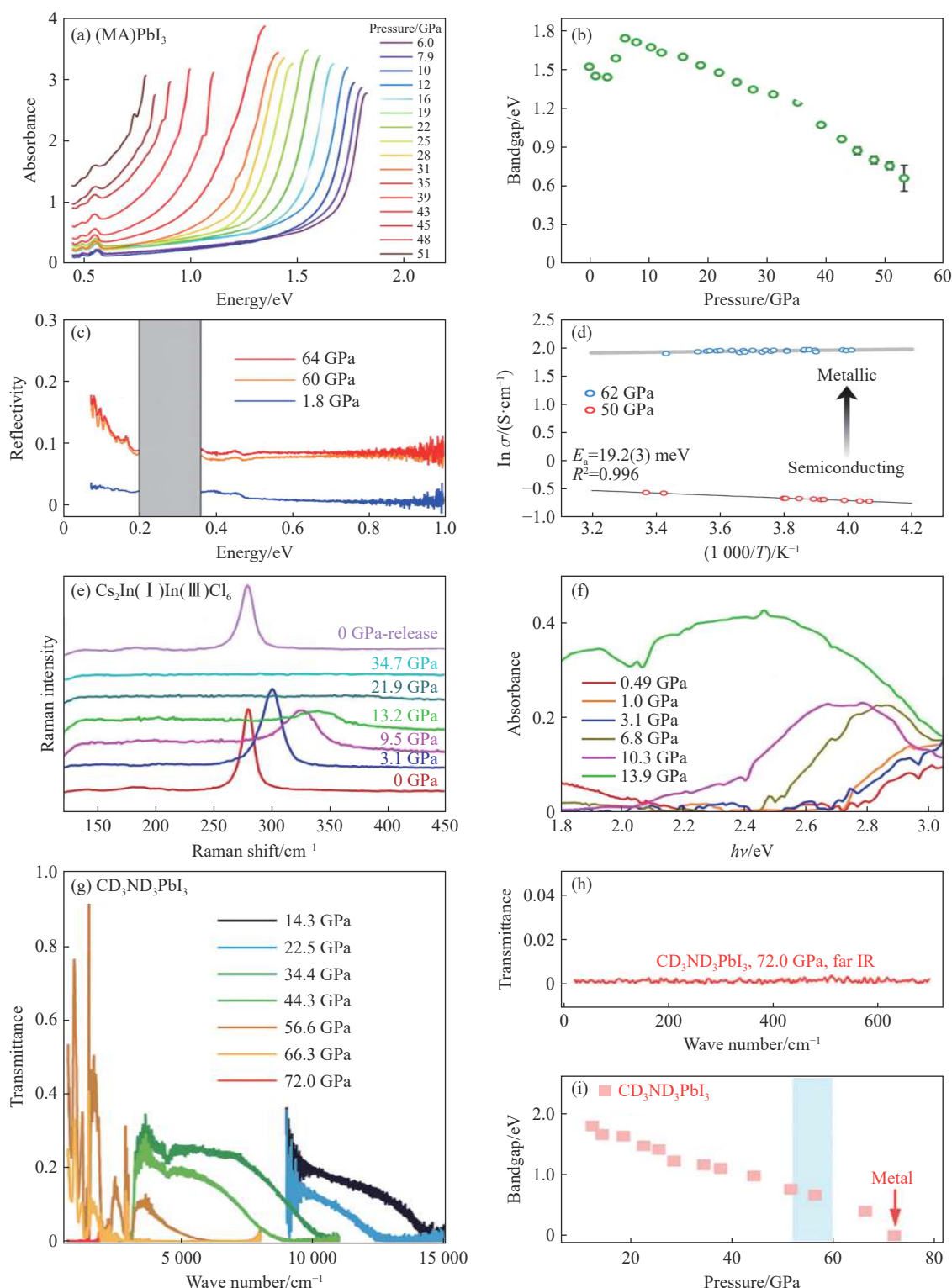


图 9 高压下 MHPVs 的金属化: (a)~(b) MAPbI₃ 带隙的压力依赖^[13], (c) 高压下 MAPbI₃ 的红外反射光谱^[13], (d) 高压下 MAPbI₃ 的电导率的温度依赖^[13], (e) Cs₂In(I)In(III)Cl₆ 高压原位拉曼光谱^[127], (f) Cs₂In(I)In(III)Cl₆ 的压力依赖光吸收光谱^[127], (g)~(h) 压力下 CD₃ND₃PbI₃ 的红外吸收光谱^[18], (i) 72 GPa 压力下 CD₃ND₃PbI₃ 的带隙为零^[18]

Fig. 9 MHPVs metallization under high pressure: (a)~(b) pressure dependence of the MAPbI₃ bandgap^[13]; (c) infrared reflectance spectrum of MAPbI₃ at high pressure^[13]; (d) temperature dependence of MAPbI₃ conductivity at high pressure^[13]; (e) high-pressure *in situ* Raman of Cs₂In(I)In(III)Cl₆^[127]; (f) pressure-dependent light absorption spectra of Cs₂In(I)In(III)Cl₆^[127]; (g)~(h) CD₃ND₃PbI₃ IR absorption spectra under pressure^[18]; (i) CD₃ND₃PbI₃ with zero bandgap at 72 GPa^[18]

率 33.7%^[101]), 之后带隙在 14.2 GPa 的压力下出现闭合, 这与价带和导带上电子轨道的重叠随压力的升高不断增加有关。

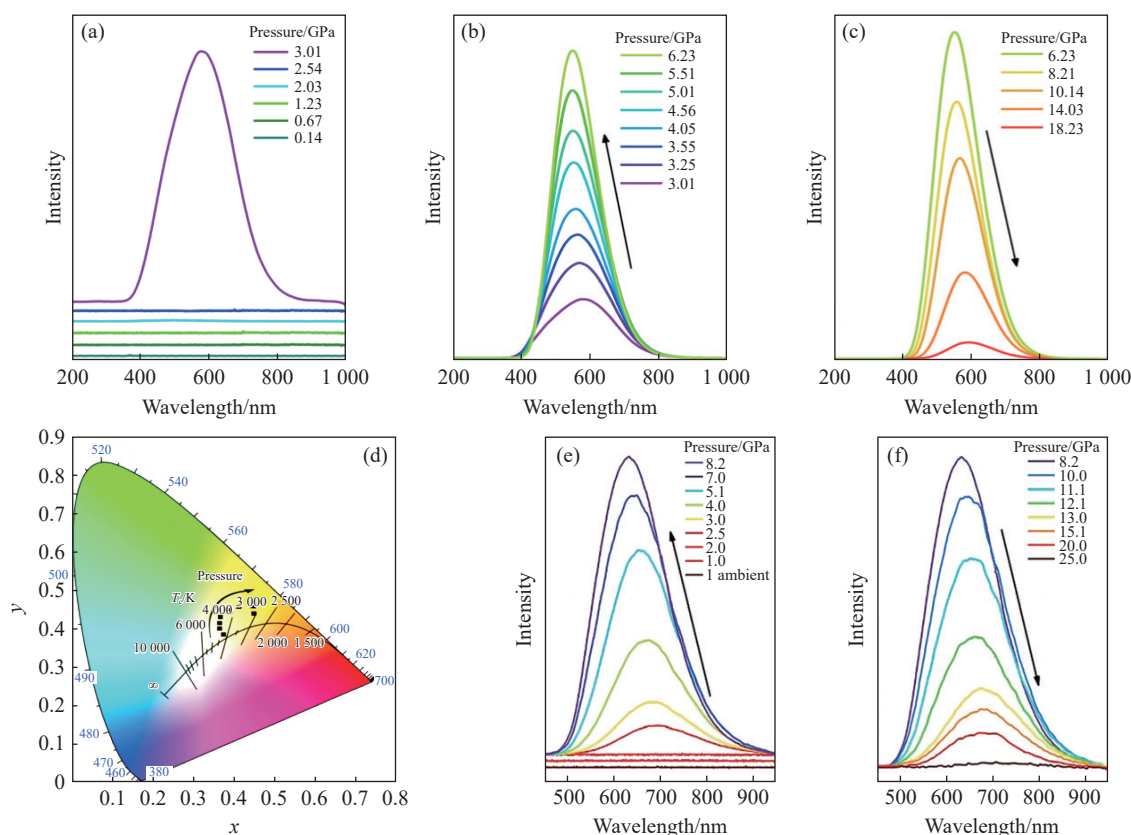
2.6 压致发光

无荧光材料在压力作用下展现出的发光特性是高压科学中的又一有趣发现。

2018 年, 非荧光的零维(0D)铯卤化铅钙钛矿 Cs_4PbBr_6 NCs 在 3.01 GPa 的高压下展现出明显的压致发光(pressure-induced emission, PIE)^[119], 如图 10(a)~图 10(c) 所示。随后, Cs_4PbBr_6 NCs 的光发射强度显著增加, 图 10(d) 展示了 Cs_4PbBr_6 NCs 与压力相关的色度坐标。实验和理论分析结果表明, Cs_4PbBr_6 NCs 的压致发光可能是由于压缩时结构相变引起 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体畸变, 导致自捕获激子(self-trapped excitons, STE)的光活性增强和结合能增加。

二维双卤化物钙钛矿 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ^[39] 从常压下的无 PL 变为后序的压力诱导发光, 见图 10(e)~图 10(h)。通过分析高压粉末原位 XRD 数据可知, $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 的晶体结构在加压过程中发生了变化, 并伴随着 $[\text{AgBr}_6]^{5-}$ 八面体和 $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ 八面体的旋转, 形成了 STE, 引发压致发光。有机溴化锡钙钛矿 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{SnBr}_4$ 是一种独特的一维(one-dimensional, 1D)结构^[114], 共享的八面体溴化锡链 $[\text{SnBr}_4]^{2-}$ 被有机阳离子 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}^{2+}$ 包裹, 样品随着压力的升高经历了从单斜向三斜相的结构转变, 结构相变后跃迁偶极矩和结合能增加, 导致压致发光, 如图 10(i)~图 10(j) 所示。零维有机-无机金属卤化物钙钛矿 $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)_4\text{BiBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}(\text{Cy}_4\text{BiBr}_7)$ 在常压下也没有 PL 响应, 随着压力的增加, 荧光现象出现^[84]。当外部压力增加到 4.9 GPa 时, 荧光发射强度显著增加, 甚至实现了高效的蓝光发光。原位高压实验分析和第一原理计算结果表明, 观察到的 PIE 可归因于压力下 $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ 八面体的畸变导致的激子结合能增强。

综上所述, 压致发光现象的出现可部分归因于压力导致的结构畸变或相变及其引起的自捕获激子复合发光。



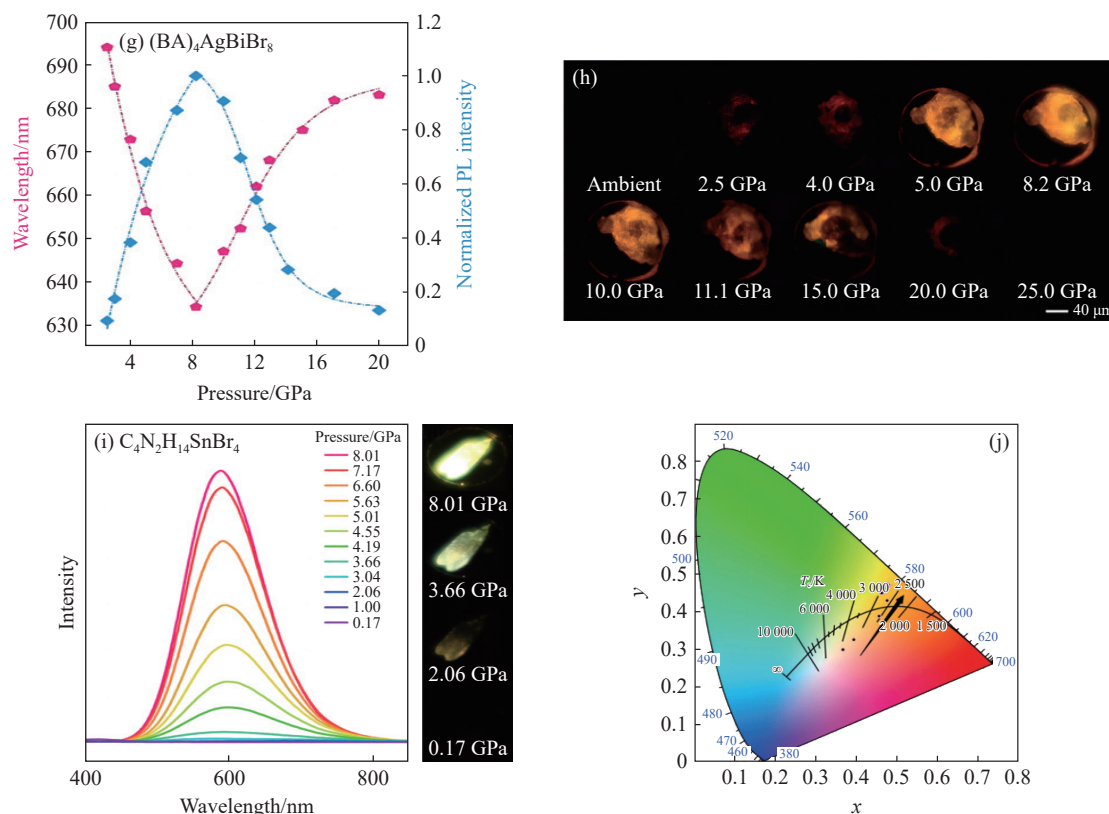


图 10 不同 MHPVs 的压致发光行为: (a)~(c) Cs_4PbBr_6 NCs 从 3.01 GPa 开始表现出明显的光发射^[119], (d) Cs_4PbBr_6 NCs 的与压力相关的色度坐标^[119], (e)~(f) $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 在高压下的 PL 光谱^[39], (g) $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 的 PL 位置和 PL 强度的压力依赖^[39], (h) $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 在高压下的光学图像(PL 随压力的增加而变化)^[39], (i)~(j) $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{SnBr}_4$ 的压力依赖 PL 光谱和与压力相关的色度坐标^[114]

Fig. 10 Pressed luminescence of different MHPVs: (a)–(c) Cs_4PbBr_6 nanocrystals begin to exhibit significant emission at high pressure of 3.01 GPa^[119]; (d) pressure-dependent chromaticity coordinates of Cs_4PbBr_6 nanocrystals^[119]; (e)–(f) PL spectroscopy of $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ at high pressure^[39]; (g) pressure dependence of PL position and PL strength of $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ^[39]; (h) the optical pattern of $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ at high pressure shows that PL varies with increasing pressure^[39]; (i)–(j) pressure dependent PL spectrum and pressure-dependent chromaticity coordinates of $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{SnBr}_4$ ^[114]

3 结 论

过去 10 年中, 高压下 MHPVs 的结构和物性研究取得了重大进展。压力通过改变 MHPVs 结构中的键长、键角, 以及对结构中的八面体进行旋转、扭曲等, 调节 MHPVs 材料的各种性质, 如晶相及晶格参数、有序-无序性、拉曼和红外振动模式、光学带隙、光电响应、光致发光、载流子寿命、电学性能、半导体-金属转变等。这些发现证明压力在新材料发现、材料改性以及结构与性能探索上具有重大意义。

当前, MHPVs 的高压研究仍然面临着一些挑战: (1) 目前, 高压的实现需要使用特殊的压力装置, 如金刚石对顶砧装置, 高压装置对样品尺寸有严格的要求, 极大地限制了材料的真正应用; (2) 在高压研究中, 使用的样品通常为微观尺度, 较小的尺寸会引入不均匀性和复杂性, 导致不确定性增加, 也难以满足器件的大尺寸使用要求; (3) 结构-性质关系仍不够完善, 利用压力下 MHPVs 的行为真正实现新一代材料设计仍有瓶颈。

针对目前面临的问题, 在未来我们期待以下进展: (1) 开发能够容纳大尺寸样品的高压装置, 这对于实现高压材料在光伏器件中的使用具有重大意义; (2) 研究样品在离开压力装置后, 其所处的高压环境依然能够得到保留的方法, 使表征手段和应用场景不受限于压力装置; (3) 寻找将高压下的结构或性能截获到常压条件下的方法; (4) 更精确的材料结构表征和亚稳态非晶 MHPVs 材料的结构和性质调

控,因为目前针对大多数高压结构性质的报道都集中在材料的结晶相结构上,关于无序态或非晶态的研究较少,高压条件下,材料容易成为无序态或非晶态,且亚稳态材料往往表现出稳态下无法获得的特殊性质;(5) A 位阳离子对压力作用下材料行为的影响,因为目前在结构上主要研究钙钛矿八面体的扭曲、倾斜或旋转导致的相变以及进而引起的性能突变,然而对于有机无机杂化钙钛矿来说,各种各样的 A 位阳离子对材料在高压下的性能也有显著影响,如 PMA 和 PEA 阳离子仅因 CH_2 基团而不同,但是 $(\text{PMA})_2\text{PbI}_4$ 和 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 的高压行为却有很大的不同,目前此类相关研究较少,值得探索;(6) 铁性相关的物性研究,因为目前高压下钙钛矿性能方面的研究主要集中在带隙、PL、载流子寿命和光电流等光电性能方面,然而材料的多场耦合效应对材料的性能具有深刻影响,一般而言,材料是应用于电场、磁场、温度场、光场、化学场等多种物理场,需要发展高压下多场耦合的 MHPVs 的性能研究,如热电、铁弹、铁电等方面的研究;(7) 现阶段关于高压下 MHPVs 的铁电及铁弹性的研究较少,但根据以往的报道,有望实现压力调控材料的铁电等性能。例如, Yao 等^[128]报道了 CuInP_2S_6 在高压下的极化增强研究,在压力小于 0.26 GPa 时,剩余极化强度随压力增大,显著增强 50% 以上。

参考文献:

- [1] TRAVIS W, GLOVER E N K, BRONSTEIN H, et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4548–4556.
- [2] KIESLICH G, SUN S J, CHEETHAM A K. An extended tolerance factor approach for organic-inorganic perovskites [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(6): 3430–3433.
- [3] BOYD C C, CHEACHAROEN R, LEIJTENS T, et al. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3418–3451.
- [4] Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2023-10-15]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] CHEN X Y, XIE J J, WANG W, et al. Research progress of compositional controlling strategy to perovskite for high performance solar cells [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(1): 9–23.
- [6] LIU G, KONG L P, YANG W G, et al. Pressure engineering of photovoltaic perovskites [J]. *Materials Today*, 2019, 27: 91–106.
- [7] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [8] CAPITANI F, MARINI C, CARAMAZZA S, et al. High-pressure behavior of methylammonium lead iodide (MAPbI_3) hybrid perovskite [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 119(18): 185901.
- [9] 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.
- [10] JIANG S J, FANG Y N, LI R P, et al. Pressure-dependent polymorphism and band-gap tuning of methylammonium lead iodide perovskite [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(22): 6540–6544.
- [11] KONG L P, LIU G, GONG J, et al. Simultaneous band-gap narrowing and carrier-lifetime prolongation of organic-inorganic trihalide perovskites [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(32): 8910–8915.
- [12] WANG L R, WANG K, XIAO G J, et al. Pressure-induced structural evolution and band gap shifts of organometal halide perovskite-based methylammonium lead chloride [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(24): 5273–5279.
- [13] JAFFE A, LIN Y, MAO W L, et al. Pressure-induced metallization of the halide perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(12): 4330–4333.
- [14] SZAFRAŃSKI M, KATRUSIAK A. Photovoltaic hybrid perovskites under pressure [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(11): 2496–2506.
- [15] ZHANG R, CAI W Z, BI T G, et al. Effects of nonhydrostatic stress on structural and optoelectronic properties of methylammonium lead bromide perovskite [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(15): 3457–3465.
- [16] JIANG H Y, XUE H T, WANG L F, et al. Effect of pressure-induced structural phase transition on electronic and optical

- properties of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 96: 59–65.
- [17] LEE J H, JAFFE A, LIN Y, et al. Origins of the pressure-induced phase transition and metallization in the halide perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(7): 2174–2181.
- [18] KONG L P, GONG J, HU Q Y, et al. Suppressed lattice disorder for large emission enhancement and structural robustness in hybrid lead iodide perovskite discovered by high-pressure isotope effect [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2009131.
- [19] YIN Y F, TIAN W M, LUO H, et al. Excellent carrier transport property of hybrid perovskites sustained under high pressures [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(1): 154–161.
- [20] JUNG Y K, ABDULLA M, FRIEND R H, et al. Pressure-induced non-radiative losses in halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(35): 12560–12568.
- [21] OU T J, YAN J J, XIAO C H, et al. Visible light response, electrical transport, and amorphization in compressed organolead iodine perovskites [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11426–11431.
- [22] YUAN Y, LIU X F, MA X D, et al. Large band gap narrowing and prolonged carrier lifetime of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ under High Pressure [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(15): 1900240.
- [23] WANG Y G, LYU 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.
- [24] WANG L R, OU T J, WANG K, et al. Pressure-induced structural evolution, optical and electronic transitions of nontoxic organometal halide perovskite-based methylammonium tin chloride [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(23): 233901.
- [25] LÜ X J, WANG Y G, STOUMPOS C C, et al. Enhanced structural stability and photo responsiveness of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite via pressure-induced amorphization and recrystallization [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39): 8663–8668.
- [26] LIU G, KONG L P, GONG J, et al. Pressure-induced bandgap optimization in lead-based perovskites with prolonged carrier lifetime and ambient retainability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(3): 1604208.
- [27] ZHU H, CAI T, QUE M D, et al. Pressure-induced phase transformation and band-gap engineering of formamidinium lead iodide perovskite nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(15): 4199–4205.
- [28] WANG P, GUAN J W, GALESCHUK D T K, et al. Pressure-induced polymorphic, optical, and electronic transitions of formamidinium lead iodide perovskite [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(10): 2119–2125.
- [29] XIAO G J, CAO Y, QI G Y, et al. Pressure effects on structure and optical properties in cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 10087–10094.
- [30] YUAN G, QIN S, WU X, et al. Pressure-induced phase transformation of CsPbI_3 by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Phase Transitions*, 2018, 91(1): 38–47.
- [31] CAO Y, QI G Y, LIU C, et al. Pressure-tailored band gap engineering and structure evolution of cubic cesium lead iodide perovskite nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(17): 9332–9338.
- [32] LIANG Y F, HUANG X L, HUANG Y P, et al. New metallic ordered phase of perovskite CsPbI_3 under pressure [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(14): 1900399.
- [33] YESUDHAS S, MORRELL M V, ANDERSON M J, et al. Pressure-induced phase changes in cesium lead bromide perovskite nanocrystals with and without Ruddlesden-Popper faults [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(2): 785–794.
- [34] YUAN G, HUANG S X, NIU J J, et al. Compressibility of Cs_2SnBr_6 by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Solid State Communications*, 2018, 275: 68–72.
- [35] FU R J, CHEN Y P, YONG X, et al. Pressure-induced structural transition and band gap evolution of double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(36): 17004–17009.
- [36] GIRDZIS S P, LIN Y, LEPPERT L, et al. Revealing local disorder in a silver-bismuth halide perovskite upon compression [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(1): 532–536.
- [37] GENG T, WEI S, ZHAO W Y, et al. Insight into the structure-property relationship of two-dimensional lead-free halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ nanocrystals under pressure [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(6): 1410–1415.
- [38] FANG Y Y, ZHANG L, WU L W, et al. Pressure-induced emission (PIE) and phase transition of a two-dimensional halide double perovskite $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ($\text{BA} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15249–15253.

- [39] CHEN M T, GUO S H, BU K J, et al. Pressure-induced robust emission in a zero-dimensional hybrid metal halide $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$ [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2021, 6(5): 08401.
- [40] MA Z W, LI F F, QI G Y, et al. Structural stability and optical properties of two-dimensional perovskite-like CsPb_2Br_5 microplates in response to pressure [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 820–825.
- [41] ZHANG L, WU L W, WANG K, et al. Pressure-induced broadband emission of 2D organic-inorganic hybrid perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(2): 1801628.
- [42] ZHAN X H, JIANG X M, LV P, et al. Enhanced structural stability and pressure-induced photoconductivity in two-dimensional hybrid perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(28): e202205491.
- [43] FANG Y Y, WANG J T, ZHANG L, et al. Tailoring the high-brightness “warm” white light emission of two-dimensional perovskite crystals via a pressure-inhibited nonradiative transition [J]. *Chemical Science*, 2023, 14(10): 2652–2658.
- [44] GUO S H, BU K J, LI J W, et al. Enhanced photocurrent of all-inorganic two-dimensional perovskite $\text{Cs}_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ via pressure-regulated excitonic features [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(6): 2545–2551.
- [45] AZEEM M, QIN Y, LI Z G, et al. Cooperative B-site octahedral tilting, distortion and A-site conformational change induced phase transitions of a 2D lead halide perovskite [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(20): 7587–7594.
- [46] CHEN Y P, FU R J, WANG L R, et al. Emission enhancement and bandgap retention of a two-dimensional mixed cation lead halide perovskite under high pressure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6357–6362.
- [47] CODURI M, STROBEL T A, SZAFRANSKI M, et al. Band gap engineering in MASnBr_3 and CsSnBr_3 perovskites: mechanistic insights through the application of pressure [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(23): 7398–7405.
- [48] COHEN B E, WIERZBOWSKA M, ETGAR L. High efficiency and high open circuit voltage in quasi 2D perovskite based solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(5): 1604733.
- [49] FU R J, CHEN Y P, WANG L R, et al. Stability and band gap engineering of silica-confined lead halide perovskite nanocrystals under high pressure [J]. *Geoscience Frontiers*, 2021, 12(2): 957–963.
- [50] FU R J, ZHAO W Y, WANG L R, et al. Pressure-induced emission toward harvesting cold white light from warm white light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(18): 10082–10088.
- [51] GAO F F, LI X, QIN Y, et al. Dual-stimuli-responsive photoluminescence of enantiomeric two-dimensional lead halide perovskites [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(23): 2100003.
- [52] GAO F F, SONG H P, LI Z G, et al. Pressure-tuned multicolor emission of 2D lead halide perovskites with ultrahigh color purity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(12): e202218675.
- [53] GAO X J, WANG Q, ZHANG Y, et al. Pressure effects on optoelectronic properties of CsPbBr_3 nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(20): 11239–11247.
- [54] GENG T, MA Z W, CHEN Y P, et al. Bandgap engineering in two-dimensional halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ nanocrystals under pressure [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1425–1431.
- [55] GENG T, SHI Y, LIU Z, et al. Pressure-induced emission from all-inorganic two-dimensional vacancy-ordered lead-free metal halide perovskite nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(50): 11837–11843.
- [56] GHOSH D, AZIZ A, DAWSON J A, et al. Putting the squeeze on lead iodide perovskites: pressure-induced effects to tune their structural and optoelectronic behavior [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(11): 4063–4071.
- [57] GHOSH P S, PONOMAREVA I. Negative linear compressibility in organic-inorganic hybrid perovskite $[\text{NH}_2\text{NH}_3]\text{X}(\text{HCOO})_3$ ($\text{X} = \text{Mn, Fe, Co}$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(13): 3143–3149.
- [58] HUANG J S, YUAN Y B, SHAO Y C, et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(7): 17042.
- [59] KE F, WANG C X, JIA C J, et al. Preserving a robust CsPbI_3 perovskite phase via pressure-directed octahedral tilt [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 461.
- [60] KHOLIL M I, BHUIYAN M T H. Effects of pressure on narrowing the band gap, visible light absorption, and semi-metallic transition of lead-free perovskite CsSnBr_3 for optoelectronic applications [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 154: 110083.
- [61] LI H, QIN Y, SHAN B H, et al. Unusual pressure-driven phase transformation and band renormalization in 2D vdW hybrid

- lead halide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(12): 1907364.
- [62] LI H, WINES D, CHEN B, et al. Abnormal phase transition and band renormalization of guanidinium-based organic-inorganic hybrid perovskite [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44964–44971.
- [63] LI Q, LI S R, WANG K, et al. High-pressure study of perovskite-like organometal halide: band-gap narrowing and structural evolution of $[\text{NH}_3\text{-(CH}_3)_4\text{-NH}_3]\text{CuCl}_4$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(2): 500–506.
- [64] LI Q, YIN L X, CHEN Z W, et al. High pressure structural and optical properties of two-dimensional hybrid halide perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(2): 1621–1626.
- [65] LI Z L, JIA B X, FANG S X, et al. Pressure-tuning photothermal synergy to optimize the photoelectronic properties in amorphous halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(6): 2205837.
- [66] LIANG Y F, WU M, TIAN C, et al. Pressure-tuned quantum well configuration in two-dimensional $\text{PA}_8\text{Pb}_5\text{I}_{18}$ perovskites for highly efficient yellow fluorescence [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 10003–10011.
- [67] LIANG Y F, ZANG Y F, HUANG X L, et al. Broadband emission enhancement induced by self-trapped excited states in one-dimensional EAPbI_3 perovskite under pressure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(16): 8984–8991.
- [68] LIU G, GONG J, KONG L P, et al. Isothermal pressure-derived metastable states in 2D hybrid perovskites showing enduring bandgap narrowing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(32): 8076–8081.
- [69] LIU G, KONG L P, GUO P J, et al. Two regimes of bandgap red shift and partial ambient retention in pressure-treated two-dimensional perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(11): 2518–2524.
- [70] LLOYD A J, HESTER B R, BAXTER S J, et al. Hybrid double perovskite containing helium: $[\text{He}_2][\text{CaZr}]\text{F}_6$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(9): 3132–3138.
- [71] LÜ X J, YANG W G, JIA Q X, et al. Pressure-induced dramatic changes in organic-inorganic halide perovskites [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(10): 6764–6776.
- [72] MA Y L, ZHANG L, TANG Y, et al. Pressure-induced piezochromism and structure transitions in lead-free layered $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ quadruple perovskite [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 7513–7518.
- [73] MA Z W, LI Q, LUO J J, et al. Pressure-driven reverse intersystem crossing: new path toward bright deep-blue emission of lead-free halide double perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(37): 15176–15184.
- [74] MAĆZKA M, SOBCZAK S, RATAJCZYK P, et al. Pressure-driven phase transition in two-dimensional perovskite $\text{MHy}_2\text{PbBr}_4$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(17): 7867–7877.
- [75] NICHOLAS A D, ZHAO J, SLEBODNICK C, et al. High-pressure structural and optical property evolution of a hybrid indium halide perovskite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 300: 122262.
- [76] RATTÉ J, MACINTOSH M F, DILORETO L, et al. Spacer-dependent and pressure-tuned structures and optoelectronic properties of 2D hybrid halide perovskites [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(2): 403–412.
- [77] SAEED M, ALI M A, MURAD S, et al. Pressure induced structural, electronic, optical and thermal properties of CsYbBr_3 , a theoretical investigation [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 687–696.
- [78] SAMANTA D, SAHA P, GHOSH B, et al. Pressure-induced emergence of visible luminescence in lead free halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$: effect of structural distortion [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(6): 3432–3440.
- [79] SHEN P F, VOGT T, LEE Y. Pressure-induced enhancement of broad-band white light emission in butylammonium lead bromide [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(10): 4131–4137.
- [80] SHERWOOD B, RIDLEY C J, BULL C L, et al. A pressure induced reversal to the 9R perovskite in $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(10): 6567–6574.
- [81] SHI Y, JIN Z Q, LV P F, et al. Bandgap narrowing and piezochromism of doped two-dimensional hybrid perovskite nanocrystals under pressure [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(5): 1726–1732.
- [82] SHI Y, ZHAO W Y, MA Z W, et al. Self-trapped exciton emission and piezochromism in conventional 3D lead bromide perovskite nanocrystals under high pressure [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(44): 14711–14717.
- [83] SONG C P, YANG H R, LIU F, et al. Ultrafast femtosecond pressure modulation of structure and exciton kinetics in 2D halide perovskites for enhanced light response and stability [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4879.
- [84] SUN M E, GENG T, YONG X, et al. Pressure-triggered blue emission of zero-dimensional organic bismuth bromide perovskite [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2004853.

- [85] SUN M E, WANG Y G, WANG F, et al. Chirality-dependent structural transformation in chiral 2D perovskites under high pressure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(16): 8908–8916.
- [86] SUN S J, DENG Z Y, WU Y, et al. Variable temperature and high-pressure crystal chemistry of perovskite formamidinium lead iodide: a single crystal X-ray diffraction and computational study [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(54): 7537–7540.
- [87] SZAFRAŃSKI M, KATRUSIAK A, STÅHL K. Time-dependent transformation routes of perovskites CsPbBr₃ and CsPbCl₃ under high pressure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(17): 10769–10779.
- [88] TIAN C, LIANG Y F, CHEN W H, et al. Hydrogen-bond enhancement triggered structural evolution and band gap engineering of hybrid perovskite (C₆H₅CH₂NH₃)₂PbI₄ under high pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(4): 1841–1846.
- [89] WANG J X, WANG L R, WANG F, et al. Pressure-induced bandgap engineering of lead-free halide double perovskite (NH₄)₂SnBr₆ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(35): 19308–19312.
- [90] WANG L R, WANG K, ZOU B. Pressure-induced structural and optical properties of organometal halide perovskite-based formamidinium lead bromide [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(13): 2556–2562.
- [91] WANG Y Q, GUO S H, LUO H, et al. Reaching 90% photoluminescence quantum yield in one-dimensional metal halide C₄N₂H₁₄PbBr₄ by pressure-suppressed nonradiative loss [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(37): 16001–16006.
- [92] WANG Y J, ZHANG L K, MA S L, et al. Octahedral tilting dominated phase transition in compressed double perovskite Ba₂SbBiO₆ [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(23): 231903.
- [93] WU L W, DONG Z Y, ZHANG L, et al. High-pressure band-gap engineering and metallization in the perovskite derivative Cs₃Sb₂I₉ [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(17): 3971–3976.
- [94] XIANG G B, WU Y W, ZHANG M, et al. Dimension-dependent bandgap narrowing and metallization in lead-free halide perovskite Cs₃Bi₂X₉ (X = I, Br, and Cl) under high pressure [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2712.
- [95] YANG H J, SHI W W, NAGAOKA Y, et al. Access and capture of layered double perovskite polytypic phase through high-pressure engineering [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(5): 2407–2415.
- [96] ZHANG L, FANG Y Y, SUI L Z, et al. Tuning emission and electron-phonon coupling in lead-free halide double perovskite Cs₂AgBiCl₆ under pressure [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(12): 2975–2982.
- [97] ZHANG L, LIU C M, WANG L R, et al. Pressure-induced emission enhancement, band-gap narrowing, and metallization of halide perovskite Cs₃Bi₂I₉ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(35): 11213–11217.
- [98] ZHANG L, ZENG Q X, WANG K. Pressure-induced structural and optical properties of inorganic halide perovskite CsPbBr₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(16): 3752–3758.
- [99] LI Q, WANG Y G, PAN W C, et al. High-pressure band-gap engineering in lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(50): 15969–15973.
- [100] SHARMA S M, SIKKA S K. Pressure induced amorphization of materials [J]. *Progress in Materials Science*, 1996, 40(1): 1–77.
- [101] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510–519.
- [102] 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.
- [103] ZHAO W J, RIBEIRO R M, EDA G. Electronic structure and optical signatures of semiconducting transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(1): 91–99.
- [104] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 1966, 15(2): 627–637.
- [105] GAO C F, LI R P, LI Y R, et al. Direct-indirect transition of pressurized two-dimensional halide perovskite: role of benzene ring stack ordering [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(19): 5687–5693.
- [106] GONG J B, ZHONG H X, GAO C, et al. Pressure-induced indirect-direct bandgap transition of CsPbBr₃ single crystal and its effect on photoluminescence quantum yield [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(29): 2201554.
- [107] WANG J X, WANG L R, LI Y Q, et al. Pressure-induced metallization of lead-free halide double perovskite (NH₄)₂PtI₆ [J].

- [Advanced Science](#), 2022, 9(28): 2203442.
- [108] MATSUISHI K, ISHIHARA T, ONARI S, et al. Optical properties and structural phase transitions of lead-halide based inorganic-organic 3D and 2D perovskite semiconductors under high pressure [J]. [Physica Status Solidi \(B\)](#), 2004, 241(14): 3328–3333.
- [109] YIN T T, FANG Y N, CHONG W K, et al. High-pressure-induced comminution and recrystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ nanocrystals as large thin nanoplates [J]. [Advanced Materials](#), 2018, 30(2): 1705017.
- [110] YIN T T, LIU B, YAN J X, et al. Pressure-engineered structural and optical properties of two-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ perovskite exfoliated nm-thin flakes [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2019, 141(3): 1235–1241.
- [111] LIU S, SUN S S, GAN C K, et al. Manipulating efficient light emission in two-dimensional perovskite crystals by pressure-induced anisotropic deformation [J]. [Science Advances](#), 2019, 5(7): eaav9445.
- [112] GUO S H, ZHAO Y S, BU K J, et al. Pressure-suppressed carrier trapping leads to enhanced emission in two-dimensional perovskite $(\text{HA})_2(\text{GA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ [J]. [Angewandte Chemie International Edition](#), 2020, 59(40): 17533–17539.
- [113] MA Z W, LI F F, SUI L Z, et al. Tunable color temperatures and emission enhancement in 1D halide perovskites under high pressure [J]. [Advanced Optical Materials](#), 2020, 8(18): 2000713.
- [114] SHI Y, MA Z W, ZHAO D L, et al. Pressure-induced emission (PIE) of one-dimensional organic tin bromide perovskites [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2019, 141(16): 6504–6508.
- [115] REN X T, YAN X Z, AHMAD A S, et al. Pressure-induced phase transition and band gap engineering in propylammonium lead bromide perovskite [J]. [The Journal of Physical Chemistry C](#), 2019, 123(24): 15204–15208.
- [116] LI Q, CHEN Z W, YANG B, et al. Pressure-induced remarkable enhancement of self-trapped exciton emission in one-dimensional CsCu_2I_3 with tetrahedral units [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2020, 142(4): 1786–1791.
- [117] LI Q, CHEN Z W, LI M Z, et al. Pressure-engineered photoluminescence tuning in zero-dimensional lead bromide trimer clusters [J]. [Angewandte Chemie International Edition](#), 2021, 60(5): 2583–2587.
- [118] ZHANG L, LIU C M, LIN Y, et al. Tuning optical and electronic properties in low-toxicity organic-inorganic hybrid $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ under high pressure [J]. [The Journal of Physical Chemistry Letters](#), 2019, 10(8): 1676–1683.
- [119] MA Z W, LIU Z, LU S Y, et al. Pressure-induced emission of cesium lead halide perovskite nanocrystals [J]. [Nature Communications](#), 2018, 9(1): 4506.
- [120] WANG T Y, DAIBER B, FROST J M, et al. Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite [J]. [Energy & Environmental Science](#), 2017, 10(2): 509–515.
- [121] HAN Q F, BAE S H, SUN P Y, et al. Single crystal formamidinium lead iodide (FAPbI_3): insight into the structural, optical, and electrical properties [J]. [Advanced Materials](#), 2016, 28(11): 2253–2258.
- [122] MIZUSAKI J, ARAI K, FUEKI K. Ionic conduction of the perovskite-type halides [J]. [Solid State Ionics](#), 1983, 11(3): 203–211.
- [123] YAMADA K, ISOBE K, TSUYAMA E, et al. Chloride ion conductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeCl}_3$ studied by Rietveld analysis of X-ray diffraction and ^{35}Cl NMR [J]. [Solid State Ionics](#), 1995, 79: 152–157.
- [124] YAMADA K, KURANAGA Y, UEDA K, et al. Phase transition and electric conductivity of ASnCl_3 ($\text{A} = \text{Cs}$ and CH_3NH_3) [J]. [Bulletin of the Chemical Society of Japan](#), 1998, 71(1): 127–134.
- [125] AZPIROZ J M, MOSCONI E, BISQUERT J, et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation [J]. [Energy & Environmental Science](#), 2015, 8(7): 2118–2127.
- [126] YAN H C, OU T J, JIAO H, et al. Pressure dependence of mixed conduction and photo responsiveness in organolead tribromide perovskites [J]. [The Journal of Physical Chemistry Letters](#), 2017, 8(13): 2944–2950.
- [127] 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.
- [128] YAO X D, BAI Y X, JIN C, et al. Anomalous polarization enhancement in a van der Waals ferroelectric material under pressure [J]. [Nature Communications](#), 2023, 14(1): 4301.

Recent Progress on Structural and Functional Evolutions of Metal Halide Perovskites under High Pressure

ZHU Zhikai^{1,2}, LI Zhongyang^{1,3}, KONG Lingping¹, LIU Gang¹

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

2. *School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;*

3. *School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)*

Abstract: Over the past decade, metal halide perovskites have been widely employed as the emerging active-materials for technological innovations, and their research has become one of the central goals in the field of energetic materials. Pressure, a new thermodynamic dimension, can tune microstructure, atomic interactions, electronic orbitals, and chemical bonds of materials, thus serves as a potent means to regulate the structures and properties of metal halide perovskites. In addition, pressure paves a novel avenue for probing and understanding the structure-property relationship. Taking the advantage of diamond anvil cell technology and *in situ* high-pressure characterization techniques, we have comprehensively summarized the pressure-induced evolutions of metal halide perovskites, encompassing structural phase transitions, order-disorder transitions, amorphization, and local structural evolution. We have examined alterations in properties, such as bandgap, photoluminescence, photoelectronic response, and electrical resistance, and other distinctive high-pressure phenomena. This review systematically analyzes the structure-property interplay within these known materials, and offers insights into the design of future novel materials.

Keywords: high-pressure; metal halide perovskite; structural evolution; semiconductor; diamond anvil cell