低维金属卤化物的结构与光学调控: 化学合成与物理高压

申鹏飞, 李茜, 罗志山, 谭丽, 韦祎, 权泽卫*

南方科技大学化学系, 前沿与交叉科学研究院, 深圳前沿材料高压制备工程研究中心, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: quanzw@sustech.edu.cn

2020-12-30 收稿, 2021-01-31 修回, 2021-02-09 接受, 2021-03-16 网络版发表

国家自然科学基金(51772142, 52072166)、科技部中澳科技合作项目(2017YFE0132300)、广东省科技厅项目(2016ZT06C279, 2019A1515110523)、深圳市科技创新委员会项目(JCYJ20170412152528921, KQTD2016053019134356)和深圳前沿材料高压制备工程研究中心资助

摘要 金属卤化物作为一类新型光电材料, 在发光二极管、太阳能电池、光电探测器、激光器等领域具有重要的应用前景. 其晶体结构丰富且易被调节, 通过在分子尺度上的控制, 可由三维(3D)逐渐扩展至二维(2D)、一维(1D)及零维(0D). 与三维金属卤化物相比, 低维金属卤化物通常展现出更大的结构扭曲、更强的量子限域效应以及显著提升的激子结合能, 使其成为在照明和显示领域备受关注的高效发光材料. 现阶段, 低维金属卤化物结构和光学性质调控在依赖于传统化学手段的同时, 也能够通过高压等物理手段完成. 与传统化学调控手段不同, 高压技术能够在不改变化学组分的前提下, 对金属卤化物的结构和性能进行连续调制. 本文首先介绍了传统化学手段对金属卤化物的结构和光学性质调控, 随后讨论了高压技术在金属卤化物结构演变和光学性质优化方面的应用, 重点阐述了其结构与光学性能之间的内在联系. 本文为发光低维金属卤化物的合理设计与精准合成提供了重要的思路.

关键词 低维金属卤化物, 光学性质, 结构调控, 高压

金属卤化物因其优异的光电性能, 如载流子迁移率高、吸收光谱宽、吸收系数高、带隙可调范围广等, 在太阳能电池、发光二极管(LED)、光电探测器等领域有着重要的应用前景. 金属卤化物多样的化学组分、易调节的晶体结构赋予其丰富的物理、化学性质^[1,2]. 其中, 三维(3D)金属卤素钙钛矿(ABX_3)以八面体 $[BX_6]$ 为结构单元, 通过顶点共享, 在三维空间上均匀延伸形成3D立方体结构. 将3D金属卤素钙钛矿沿特定晶面, 如(100)面或(110)面进行裁剪, 能够得到不同结构的二维(2D)层状金属卤化物^[3,4]. 在量子限域效应的作用下, 2D金属卤化物的激子结合能增加, 进而能够促进其荧光量子产率的升高. 当维度进一步降低, 一维

(1D)金属卤化物不仅展现出更强的量子限域效应, 同时增强的结构扭曲程度及电子-声子耦合作用, 可以导致具有较高荧光量子产率的自陷态激子宽带发射的产生^[5]. 此外, 使用体积较大的有机阳离子能够完全隔离金属卤化物的结构单元, 形成分子尺度上的零维(0D)结构金属卤化物. 当0D金属卤化物受到光照激发时, 激发态结构发生瞬时扭曲, 激子被限制在单个的结构单元中, 展现出结构单元的固有荧光性质^[6,7].

金属卤化物可以通过维度裁剪、离子掺杂及化学组分的改变实现结构和性质的调控. 例如, $Cs_2AgInCl_6$ 中由于 $AgCl_6$ 八面体激发态结构扭曲而展现出宽白光发射. 在掺杂 Na^+ 后, 结构中产生的局部势阱能够促

引用格式: 申鹏飞, 李茜, 罗志山, 等. 低维金属卤化物的结构与光学调控: 化学合成与物理高压. 科学通报, 2021, 66: 3261–3271

Shen P F, Li Q, Luo Z X, et al. Regulation of structures and optical properties in low-dimensional metal halides: Chemical synthesis and physical high-pressure (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3261–3271, doi: [10.1360/TB-2020-1685](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1685)

进激子-晶格的耦合作用,有效地增强了自陷态激子的宽带荧光发射,材料荧光量子产率以指数级提升^[8]。此外,在金属卤化物中引入多种发光结构单元,如双发光中心的金属卤化物 $(C_9NH_{20})_9[Pb_3Br_{11}](MnBr_4)_2$ 可同时展现 $[Pb_3Br_{11}]^{5-}$ 的自陷态激子发光和四面体 $(MnBr_4)^{2-}$ 中 Mn^{2+} 内部d-d跃迁发光,并且这种双发射可通过改变激发波长和温度进行调控^[9]。卤素阴离子的调控不仅能够影响金属卤化物禁带宽度,使其自由激子荧光实现从蓝紫光区到近红外区的覆盖;同时也能够增强金属卤化物多面体结构单元的扭曲,诱导自由激子向自陷态激子转变,实现荧光性质的改变。

相比化学方法对材料性能的调控,压力作为一个基本的热力学参量,能够在不引入其他杂质的情况下有效地改变原子间的距离和成键角度,改变电子结构和成键形式,诱导结构相变的产生和宏观性质的变化。在低维金属卤化物中,自陷态激子的荧光发射特性依赖于其多面体构型中键长和键角的变化。因此,利用高压技术能够有效地实现金属卤化物的结构及荧光性能的调控。原位高压晶体结构测试,包括X射线粉末及单晶衍射、中子散射、对分布函数分析等;原位高压光学性质测试,包括荧光光谱、吸收光谱、荧光量子产率、荧光寿命等,可以提供精准的结构和性质信息。通过深入探究构效关系,认识性质、结构的改变机制,优化其光学性能,为新体系和新材料的探索和设计提供重要思路。此外,高压手段可以得到常压下无法得到的新结构,为设计合成具有优异光学性能的低维金属卤化物材料提供指导,对促进金属卤化物材料的实际应用具有重要的科学意义。

本文主要概述了低维金属卤化物的结构和光学调控,包括低维金属卤化物结构和光学性质的介绍、化学手段对低维金属卤化物光学性质的调控、低维金属卤化物在高压下的结构和性质工程,以及低维金属卤化物的高压研究展望和挑战。

1 低维金属卤化物

传统金属卤素钙钛矿是典型的3D金属卤化物,其结构表达式为 ABX_3 (A通常为 Cs^+ 或 $CH_3NH_3^+$,B为金属离子 Pb^{2+} ,X为卤素离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^-),B原子周围由6个卤素原子X包围,形成正八面体 $[BX_6]$ 构型。正八面体共顶点相连,进一步构成了沿三维空间生长的立方结构。当3D钙钛矿 ABX_3 在一个特定的晶面被剪切后(通过引入长链有机分子),便可形成沿该晶面无限生长的

2D金属卤化物(类钙钛矿)。以2D有机-无机杂化金属卤化物为例,有机分子层与无机金属卤化物层交替堆叠。其中,以沿(100)面生长的2D结构最为常见,化学表达式为 $(B)_2(A)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$,A为 Cs^+ 、 $CH_3NH_3^+$ (MA)、 $HC(NH_2)^{2+}$ (FA);B为 RNH_3 类型的有机物分子,用来间隔无机层,n为金属卤化物的层数。随着层数的减小,量子限域效应和介电限域效应增强,激子的结合能也随之增加。当 $n=1$ 时(图1(a)),体系具有最强的激子结合能,展现出窄带的自由激子发射^[10]。对于具有波纹状结构,沿(110)方向生长的2D金属卤化物,其荧光光谱通常由窄带自由激子发射和宽带自陷态激子发射同时组成^[11,12]。

若将2D层状结构继续沿特定方向进行剪切,将获得具有链状结构的1D金属卤化物,且量子限域效应进一步增强。如 $C_4N_2H_{14}PbBr_4$ 具有典型的1D结构(图1(b)),边共享连接的八面体长链被 $C_4N_2H_{14}^{2+}$ 所包围,形成了有机-无机的核-壳量子线结构。这种独特的1D结构使其具有很强的量子限域效应,形成自陷的激发态,产生了高效的蓝白荧光^[5]。若将1D链状金属卤化物进一步剪切,将形成具有独立构筑基元的0D金属卤化物。如图1(c)所示,在0D结构的金属卤化物中,无机组分被有机长链所包围,多面体彼此完全孤立,没有电子带的形成^[13],其材料的发光仅来源于多面体本身。低维金属卤化物包括全无机^[14-17]和有机-无机杂化两类。在丰富多样的有机-无机杂化金属卤化物中,通过引入具有疏水性的有机阳离子,可以达到有机阳离子对金属卤化物多面体在纳米尺度封装的作用,使其具有良好的疏水功能,提高体系稳定性。此外,不同的有机、无机组分的应用也可以对其晶体、电子结构以及光学性质进行调控。

2 化学手段对金属卤化物光学性质的调控

2.1 多面体构型的调控

2D金属卤化物无机层主要由具有八面体构型的构筑基元连接而成^[3]。1D金属卤化物中,1D无机链的结构单元除八面体外^[5],Kovalenko课题组^[18]还合成了以金字塔为结构单元的1D金属卤化物,其金字塔结构共点相接,上下交错组成1D链状结构。0D金属卤化物中孤立的无机多面体结构单元被有机阳离子所分离。通过控制化学反应条件和反应物比例可以实现不同维度金属卤化物的合成,如0D和2D Sn-Br杂化金属卤化物^[19]。将 $SnBr_2$ 和苯乙基溴化胺(PEABr)溶解于N,N-二甲基甲

图1 (网络版彩色)不同维度金属卤化物的结构示意图. (a) 2D; (b) 1D; (c) 0D结构. 图中省略了阳离子

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of metal halides with different dimensionalities. (a) 2D; (b) 1D; (c) 0D structure. Organic cations are left out in this figure

酰胺(DMF)和乙腈的混合溶液中,再将二氯甲烷缓慢扩散在上述溶液,经过1 d时间结晶生长,能够得到0D的 $[(\text{PEA})_4\text{SnBr}_6][(\text{PEA})\text{Br}]_2[\text{CCl}_2\text{H}_2]_2$ 单晶.而缓慢冷却含 SnBr_2 和 PEABr 的 HBr 热溶液,可制备出2D结构的 $(\text{PEA})_2\text{SnBr}_4$ 单晶.在0D $[(\text{PEA})_4\text{SnBr}_6][(\text{PEA})\text{Br}]_2[\text{CCl}_2\text{H}_2]_2$ 中,激子高度局域在孤立的 $[\text{SnBr}_6]^{4-}$ 八面体中,使其产生很强的宽带发射;不同的是,在2D $(\text{PEA})_2\text{SnBr}_4$ 中,离域的电子态导致较弱的激子结合能和较高的激子迁移率,致使其荧光效率偏低.0D金属卤化物的多面体结构单元极其丰富,包括:八面体、金字塔、跷跷板、四面体等.通过对多面体构型的调控,极易实现金属卤化物荧光性质的可调性^[20,21].以0D金属卤化物为例,图2(a), (c)分别展现了结构单元为八面体构型的 $[\text{SnBr}_6]$ 和金字塔构型的 $[\text{SbCl}_5]$ 金属卤化物结构^[6,13].如图2(b)所示, $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ 、 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$ 和 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SbCl}_5$ 分别展现了黄色、红色和橙色的荧光发射^[13].当金属的卤素配位数为4时,可形成跷跷板(图2(e))或正四面体构型(图2(g)).跷跷板构型的 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ 展现出的Stokes位移达到332 nm,密度泛函理论计算表明,这主要是由于 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ 激发态的结构发生了强烈的结构扭曲,跷跷板结构转变成扁平的四面体结构导致的(图2(f))^[22].此外,四面体构型的0D金属卤化物,发光中心通常为 Mn^{2+} ,如 $(\text{Bz}(\text{Me})_3\text{N})_2\text{-MnCl}_4$ ($\text{Bz}(\text{Me})_3\text{N}^+$)的荧光发射对应着 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 之间的跃迁,其激发光谱的峰位在360和450 nm;荧光光谱的峰位在560 nm(图2(h))^[23].

在0D金属卤化物中,对具有不同构型发光中心进行组合,可以同时获得多能量的荧光发射峰^[24,25].图2(i)展现了 $(\text{bmpy})_9[\text{SbCl}_5]_2[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]$ 材料的结构组成,

两个无机金属卤化物的发光中心分别为 $[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]^{5-}$ 和 $[\text{SbCl}_5]^{2-}$,通过激发波长的改变,可以调控两个荧光峰的相对强度,获得不同颜色的荧光发射(图2(j))^[24].图2(k)为单晶 $(\text{HMTA})_4\text{PbMn}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{Br}_8$ 的晶体结构,其结构单元分别为 $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ (紫色四面体)、 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ (绿色四面体)、 $[\text{SnBr}_4]^{2-}$ (棕色四面体),有机阳离子为 HMTA^+ .该材料具有宽带的白光发射,荧光量子产率达到73%.3种构筑基元的不同激发态使得通过改变激发波长达到暖白光到冷白光的调控成为可能.此外,在低维金属卤化物中,多面体的扭曲程度受到有机阳离子的影响,有机阳离子的改变对其荧光性质起到明显的调控作用.例如:具有相同构型($[\text{PbBr}_4]^{2-}$,跷跷板构型)的0D金属卤化物 $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4)_2\text{PbBr}_4$ ^[26]和 $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N})_2\text{-PbBr}_4$ ^[27],有机阳离子 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}^+$ 中具有更长的烷基链,而有机阳离子 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4^+$ 具有更强的刚性.在同为单斜相的两个晶体中, $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4)_2\text{PbBr}_4$ 和 $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N})_2\text{PbBr}_4$ 的Stokes位移分别为0.85和0.9 eV,可见更为刚性的有机阳离子阻碍激发态结构的扭曲,产生更小的Stokes位移.另外,在金字塔构型的0D金属卤化物 $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{-SbCl}_5$ 中,由于 Ph_4P^+ 具有较弱的刚性, $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{SbCl}_5$ 的晶体结构在激发态产生了较大的扭曲程度,使其产生更大的Stokes位移^[6].在最近关于Sb基金属卤化物的报道中^[28], $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{Cl}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sb}_3$ 的多面体构型为双八面体和单八面体共存形式; $\text{C}_{12}\text{H}_{50}\text{Cl}_{14}\text{N}_8\text{O}_3\text{Sb}_2$ 为更加扭曲的八面体和金字塔共存的形式; $\text{C}_{24}\text{H}_{88}\text{Cl}_{25}\text{N}_{16}\text{-O}_4\text{Sb}_3$ 为正八面体、扭曲的八面体和金字塔共存的形式.实验结果表明,这些金属卤化物发光材料的Stokes位移与发光多面体的类型和扭曲程度紧密有关.

图 2 (网络版彩色)零维金属卤化物中不同多面体构型及其光学性质。(a) $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ 的晶体结构示意图^[13]；(b) $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ 、 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$ 和 $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SbCl}_5$ 的荧光激发光谱和荧光发射光谱^[13]；(c), (d) $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{SbCl}_5$ 的晶体结构及其荧光激发光谱与荧光发射光谱^[6]；(e) $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ 的晶体结构示意图^[22]；(f) 在激发态, 由结构扭曲引起的 Stokes 位移坐标图；(g) 有机-无机杂化的 $(\text{Cat})_2\text{MnX}_4$ 结构示意图^[23]；(h) $(\text{Bz}(\text{Me})_3\text{N})_2\text{MnCl}_4$ 的荧光激发光谱和荧光发射光谱^[23]；(i) $(\text{bmpy})_9[\text{SbCl}_5]_2[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]_5^-$ 晶体结构中的铅氯团簇 $[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]_5^-$ 和锑氯团簇 $[\text{SbCl}_5]_2^{2-}$ ；(j) 激发波长影响的荧光光谱, 激发波长的范围为 320~380 nm, 波长间隔为 10 nm^[24]；(HMTA) $_4\text{PbMn}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{Br}_8$ 的晶体结构示意图(k)和吸收、荧光激发及荧光发射光谱(l)^[25]

Figure 2 (Color online) Various polyhedron building units of 0D metal halides and their optical properties. (a) The crystal structure of $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ ^[13]；(b) excitation and emission spectra of $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$, $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$, and $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SbCl}_5$ ^[13]；(c) view of individual SbCl_5^{2-} anion and nearest neighbor Ph_4P^+ cations in $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{SbCl}_5$ ^[6]；(d) excitation and emission spectra of bulk $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{SbCl}_5$ crystals^[6]；(e) the crystal structure of $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ ^[22]；(f) the configuration coordinate diagram for the excited-state structural-deformation-induced large Stokes shift^[22]；(g) the structure of organic-inorganic hybrids $(\text{Cat})_2\text{MnX}_4$ ^[23]；(h) excitation and emission spectra of $(\text{Bz}(\text{Me})_3\text{N})_2\text{MnCl}_4$ ^[23]；(i) one Pb chloride cluster $[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]_5^-$ and one Sb chloride pyramid $[\text{SbCl}_5]_2^{2-}$ in the structure of $(\text{bmpy})_9[\text{SbCl}_5]_2[\text{Pb}_3\text{Cl}_{11}]_5^-$ ^[24]；(j) excitation dependent PL spectra at room temperature. The excitation wavelength is adjusted from 320 to 380 nm^[24]；crystal structure (k) and absorption, excitation, and emission spectra of $(\text{HMTA})_4\text{PbMn}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{Br}_8$ (l)^[25]

2.2 卤素调控

研究发现, 卤族元素(I, Br, Cl)的改变, 可以有效调控金属卤化物的电子结构, 以及自由激子和自陷态激子的相对能级位置^[21,29]。例如, 通过改变 CsPbX_3 (I, Br, Cl) 卤素的比例, 可以引起其荧光峰在光谱范围内 (410~700 nm) 的明显变化。通常, 卤族元素由 I 逐渐替代为 Cl 的过程中, 其荧光峰会展现明显的蓝移现象, 由红色变为蓝色^[30]。类似地, 对于纳米尺寸的 0D Sn 基金属卤化物 Cs_4SnX_6 (X = I, Br), 随着 Br 含量的逐渐增加, 其荧光光谱同样展现蓝移的趋势^[31] (图 3(a)~(c))。并且, Cs_4SnBr_6 的荧光量子产率达到 21%, 为已知的全无机 Sn 基金属卤化物中最高。有趣的是, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 纳米颗粒稳

态荧光峰的能量随着 I、Br、Cl 的变化, 展现了明显的红移现象^[32] (图 3(d), (e)), 这与 CsPbX_3 纳米颗粒的蓝移现象 (I、Br、Cl) 明显不同。这是由于在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 体系中, 随着 I、Br、Cl 的变化, 姜泰勒效应增大, 结构扭曲增强所致 (图 3(f))^[33]。另外, 卤族元素的替换还能够提高低维金属卤化物的荧光量子产率。夏志国课题组^[21]在 0D $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$ ($x = 0 \sim 1$) 的研究中发现, Cl 元素含量的增加, 能够增强电子-声子耦合强度, 并且抑制非辐射复合, 使 $[\text{Pb}_3(\text{Br/Cl})_{11}]_5^-$ 团簇的荧光量子产率增加。

此外, 通过化学掺杂和改变反应温度等其他手段, 也可以实现荧光性质的调控^[34,35]。如 Sb^{3+} 的成功掺杂,

图 3 (网络版彩色) 卤族元素对金属卤化物光学性质的调控。Cs₄SnBr₆的晶体结构示意图(a)和透射电子显微镜(TEM)照片(b)^[31]; (c) Cs₄SnX₆(X = Br, I)的吸收、荧光激发和荧光发射光谱^[31]; (d) Cs₃Cu₂I₅的晶体结构示意图; (e) Cs₃Cu₂X₅的荧光激发和荧光发射光谱^[32]; (f) STE的荧光发射机理图^[32]

Figure 3 (Color online) The regulation of optical properties of metal halides through halogen element. The crystal structure (a) and transmission electron microscopy (TEM) image (b) of Cs₄SnBr₆^[31]; (c) absorption, photoluminescence excitation (PLE), and PL spectra of the Cs₄SnBr₆^[31]; (d) view of crystal structure of Cs₃Cu₂I₅; (e) PLE as well as PL spectra of Cs₃Cu₂X₅^[32]; (f) schematic of emission and energy level structure of self-trapped exciton (STE)^[32]

使非铅全无机0D金属卤化物A₃InCl₆(A = Rb, Cs)的量子产率从<2%增加到85%~95%^[35]。引入温度的热力学参量,不仅可以用于研究金属卤化物的荧光机制,还能够有效调控有机-无机杂化金属卤化物的荧光性质,如Scheblykin课题组^[34]报道,温度降低可使材料荧光明显增强,这主要是由于温度降低诱导其结构相变的发生。

3 高压调控

与温度和组分这两个基本热力学参量相比,压力是可以对材料结构和性质进行有效调控的另一个基本热力学变量。压力能够有效地调控原子间的距离,改变其电子轨道和成键形式,制备合成出常压条件下无法得到的新结构、新材料。近些年,高压技术在材料领域的研究中取得了重要突破,图4(a)为高压产生装置金刚石对顶砧的示意图。将高压实验技术和理论计算相结合,可以合成和设计出具有优异性能的功能材料,包括超硬材料^[36]、高能密度材料^[37]、超导材料等^[38]。根据上述分析,维度和化学成分的改变可调控低维金属卤化物的发光性能。而高压技术用于低维金属卤化物的研究^[39-43],将在现有研究基础上增加新的维度。通过对材料晶体和电子结构的连续调控,获得深入的结构

和性质信息,为设计出性能更加优异的新型金属卤化物材料拓展思路。

对于2D金属卤化物材料,本课题组^[44]利用高压手段对2D波纹结构MA₃Bi₂Br₉(MA = CH₃NH₃)的结构演变进行研究,并分别揭示了无机、有机组分在其结构性性质演变中的作用。当压力升高到4.3 GPa时,无机BiBr₆八面体的结构扭曲导致体系结构由三方晶系向单斜晶系转变,有机离子MA⁺几乎不参与相变过程(图4(b))。通过与Cs₃Bi₂Br₉的对比研究发现,MA⁺离子的结构功能主要为加强了晶体结构的柔韧性。图4(c)展现了MA₃Bi₂Br₉压缩系数在0~4.3 GPa范围内随压力的变化。与一般的层状材料高压下层间收缩更为明显不同^[39,40,45],MA₃Bi₂Br₉在层内方向展现了更明显的可压缩性,这可能是由于其层内波纹状结构所致。

在典型二维层状钙钛矿材料(B)₂(A)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}的高压研究中^[46],带隙值随压力展现了明显的先红移,后蓝移的趋势,其拐点随着金属卤化物无机层数的增加而降低(图4(d))。带隙值的减小和增加分别是由于键长的减小和八面体间键角的增加所致,两者的变化在高压下呈现出竞争的关系。随着无机层数的增加,发生无定形的压力点降低,说明有机阳离子层BA²⁺在无机层

图 4 (网络版彩色)高压对2D金属卤化物结构和光学性质的调控。(a) 高压产生装置: 金刚石压砧; (b) MA_3BiBr_9 结构在压力下的结构演变^[44]; (c) a 、 b 、 c 轴压缩系数随压力的变化^[44]; (d) $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ ($n=1$)、 $(\text{BA})_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n=2$)、 $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n=3$)、 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($n=4$)和 MAPbI_3 带隙值随压力的变化^[46]; (e) $(\text{HA})_2(\text{GA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ 荧光光谱随压力升高的变化^[47]; (f) 不同压力点拟合的荧光光谱随压力的变化, 红色区域代表自由激子的荧光, 白色区域代表捕获态的发射^[47]; (g) 选定压力下的荧光显微照片^[47]; (h) 捕获态荧光所占的比重和荧光强度随压力的变化^[47]

Figure 4 (Color online) The regulation of structures and optical properties in 2D metal halides under pressure. (a) Schematic of the high-pressure diamond anvil cell (DAC) set-up; (b) structural evolution of MA_3BiBr_9 under pressure^[44]; (c) high pressure compressibilities of lattice axes (a , b , c) in trigonal MA_3BiBr_9 ^[44]; (d) pressure-dependent bandgap evolutions of $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ ($n=1$), $(\text{BA})_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ($n=2$), $(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ ($n=3$), $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ ($n=4$), and MAPbI_3 ^[46]; (e) the evolution of PL spectra under pressure for $(\text{HA})_2(\text{GA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ ^[47]; (f) the fitting curves of the PL spectral under selected pressures, where the shadow and white regions are the emission of the free excitons (FEs) and trapped states (Traps), respectively^[47]; (g) fluorescence micrographs at selected pressures^[47]; (h) contribution of trapped states emission and the PL intensity as a function of pressure^[47]

中的八面体扭曲程度和发生非晶化方面起到重要的调控作用。荧光性质方面, 当无机层的厚度为2时, 在压力升高至1.6 GPa的过程中, $(\text{HA})_2(\text{GA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ 载流子的俘获能力被抑制^[47](图4(f), (h)), 产生明显的压致荧光增强现象(图4(e), (g))。此外, 一些波纹状的2D金属卤化物结构可以发射出宽带白光, 使其在光泵浦白光LED中具备作为下转换激光器材料潜在的应用^[11, 48]。对于 BA_2PbBr_4 材料, 无机层的厚度为1, 当压力大于5.3 GPa时, BA_2PbBr_4 由于八面体内部的结构扭曲现象(Jahn-Teller效应), 出现了宽带白光发射^[49], 其光谱范围在

400~760 nm, 涵盖整个可见光范围。

2020年, 本课题组^[50]在1D金属卤化物 CsCu_2I_3 的高压研究中, 首次对具有四面体构筑基元的1D金属卤化物进行高压调控, 成功实现了压力诱导的荧光增强(图5(a), (b)), 并阐述了四面体间和四面体内结构的扭曲和其荧光增强的内在联系和影响机制(图5(c))。在压力小于0.7 GPa时, 四面体间微弱的结构扭曲导致 CsCu_2I_3 初步的荧光增强。当压力在4.4~8.0 GPa范围内, 其晶体结构发生相变, 由相I(空间群: Cmcm)向相II(空间群: Pbnm)转变。在相II中, 1D的 $[\text{Cu}_4]$ 链变得褶皱, 四面体

图 5 (网络版彩色)高压对1D和0D金属卤化物结构和光学性质的调控。(a) CsCu_2I_3 荧光强度随压力的变化^[50]; (b) 不同压力下, CsCu_2I_3 的荧光显微照片^[50]; (c) CsCu_2I_3 分别在常压和8.0 GPa下, 结构相变的晶体结构示意图^[50]; (d) $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ 荧光量子产率(PLQY)随压力的变化^[51]。插图为选择压力下的 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ 荧光显微照片^[51]; (e) 压力诱导的结构相变示意图(由正交相转变为单斜相)^[51]; (f) 压力诱导的STE和Stokes位移变化的示意图^[51]; (g) Cs_4PbBr_6 晶体结构示意图^[52]; (h) Cs_4PbBr_6 NCs 荧光光谱随压力的变化^[52]。常压(i)和4 GPa(j)下, 压力诱导的荧光机制^[52]。(k) $(\text{bmpy})_9[\text{ZnBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$ 晶体在不同压力下的荧光显微照片^[53]。(l) $[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]^{5-}$ 的结构示意图^[53]。(m) 在压力大于2 GPa时, STEs的弛豫机制示意图^[53]

Figure 5 (Color online) The regulation of structures and optical properties in 1D and 2D metal halides under pressure. (a) Evolution of STE emission peak intensity of CsCu_2I_3 as a function of pressure^[50]; (b) PL micrographs of CsCu_2I_3 crystal at different pressures^[50]; (c) schematic illustrations of CsCu_2I_3 structures at ambient condition and 8.0 GPa^[50]; (d) evolution of (photoluminescence quantum yield) PLQY of $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ during compression. Inset of (d) is PL photographs of $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ at selected pressures^[51]; (e) pressure-induced structural phase transition (orthorhombic to monoclinic phase transition)^[51]; (f) schematic illustration of the pressure-induced changes in the STE and Stokes shift^[51]; (g) view of crystal structure of Cs_4PbBr_6 ^[52]; (h) high-pressure PL spectra of Cs_4PbBr_6 NCs^[52]; pressure-induced emission mechanism of Cs_4PbBr_6 at ambient condition (i) and 4 GPa (j), respectively^[52]; (k) optical micrographs of $(\text{bmpy})_9[\text{ZnBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$ crystal under different pressures^[53]; (l) view of $[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]^{5-}$ cluster^[53]; (m) schematic illustrations of the relaxation mechanisms of STE above 2 GPa^[53]

内部和四面体之间都发生了严重的扭曲^[50], 增强了电子-声子耦合作用, 使得 CsCu_2I_3 的荧光显著增强(图5(a))。对于有机-无机杂化1D金属卤化物 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$, 其金属卤化物长链由共享双边的 $[\text{PbBr}_6]$ 八面体构成^[51], 周围被有机阳离子包围。随着压力的升高, 在

0~1.5 GPa范围内, 其荧光强度随着压力的升高而减小; 当压力进一步升高时, 其荧光展现了明显的增强现象, 在2.8 GPa达到最大值, 荧光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)从最初的20%提高到90%(图5(d))。同时, 晶体结构发生了由正交晶系向单斜晶系

的结构转变(图5(e)). 该工作提供了一种高压荧光量子产率的计算方式, 揭示其荧光量子产率的显著增强是由于非辐射复合被抑制, 在2.8 GPa, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ 具有更大的Stokes位移, 对应非辐射复合的减弱(图5(f)).

对0D MHP的高压研究中, 邹勃课题组^[52]在2018年对0D金属卤化物 Cs_4PbBr_6 作了报道, 常压下不发光的 Cs_4PbBr_6 在压力升高至3.01 GPa时, 出现了明显的荧光发射(图5(h)). 随着压力的进一步升高, 荧光峰进一步增强, 并在6.23 GPa达到最大值. 结合实验和理论分析, 压力诱导的荧光增强是由光活性的增强和自陷态激子结合能的增强所引起. 在常压下, 被激发的电子与空穴形成自由激子, 弛豫到自陷态形成自陷态激子STE. 由于其较低的脱陷活性能(E_{detrap})限制, 自陷态激子在热激活能的驱动下, 很容易回到自由激子态, 又由于其较低的光学活性, 阻止了荧光发射(图5(i)). 当压力升高到4 GPa, 扭曲的八面体结构具有更强的电子-声子耦合强度, 黄昆因子 $S^{1/2}$ 增大, 导致 E_{detrap} 增加. 因此, STE激子在热活性能的作用下很难回到自由激子态, 导致自陷态激子的荧光增强(图5(j)). 该研究还进一步解决了 Cs_4PbBr_6 是否发光的科学争议, 高压研究证明了纯相的 Cs_4PbBr_6 是不具备荧光性质的. 此外, 本课题组^[53]对有机无机杂化0D金属卤化物($(\text{bmpy})_6[\text{ZnBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$, bmpy: 1-丁基-1-甲基吡咯烷)的高压调控进行了报道(图5(k)~(m)). 选用 $[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]^{5-}$ 为研究对象(图5(l)), 由于三聚体由3个八面体共面相接构成, 其具有理想的限域能力和足够的空间自由度. 在低压区, 自陷态激子在高压下展现了丰富的可调控性. 当压力从常压升高到3.3 GPa, 压力改变了处在不同激发态的自陷态激子的平衡状态, 使发光的颜色从黄绿色变为蓝绿色. 值得注意的是, 当压力进一步升高, 在4.5~10.9 GPa范围内, 结构的扭曲程度增加, $[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]^{5-}$ 出现了宽带的白光发射.

该研究首次在0D金属卤化物中观测到压致白光发射, 充分证实了团簇压缩和扭曲在自陷态激子发射过程中(包括宽带白光发射)起着重要作用.

4 展望与挑战

在过去几年中, 低维金属卤化物由于其优异的光电性质受到了广泛关注. 在金属卤化物的制备与合成过程中, 主要依靠传统的试错法, 发展可控制备金属卤化物合成的新方案是研究者极为关心和亟须解决的问题. 如理论计算方法能否进一步发展来预测和指导有机和无机组分的比例, 获得具有特定无机多面体构型和发光性质的新型金属卤化物材料? 此外, 寻找新材料、新结构、新性质, 并且, 理解其物理特性中的基本机制; 深入分析结构和性质之间的关系对金属卤化物的进一步开发都具有重要的指导意义. 利用高压技术, 配合原位高压XRD、中子散射和光学性质测试, 可以得到更为精准的结构和性质信息, 进而揭示常压下难以揭示的结构与性质之间的内在联系. 然而, 金属卤化物的高压研究仍面临着一些困难和挑战. 首先, 大多金属卤化物的高压研究主要集中在3D ABX_3 中, 2D钙钛矿材料有一定的报道, 对1D和0D钙钛矿的高压研究还处于初级阶段. 因此, 对金属卤化物的高压研究可以进一步延伸到1D和0D体系. 对这一体系材料进行高压研究, 有望对金属卤化物的激发动力学基础研究提供新发现. 其次, 对于高压技术, 最大的挑战是如何保留高压下得到优化的性质, 如增强的荧光发射、延长的载流子寿命和减小的带隙, 是否能够在常压下截获. 在今后的研究中, 可以通过纳米结构的设计, 实现高压相的常压截获^[54,55]; 或者, 在有机、无机杂化金属卤化物中, 尝试利用有机阳离子的支撑效应对高压相进行卸压保存.

参考文献

- 1 Zhou G, Su B, Huang J, et al. Broad-band emission in metal halide perovskites: Mechanism, materials, and applications. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2020, 141: 100548
- 2 Li M, Xia Z. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 2626–2662
- 3 Mao L, Guo P, Kepenekian M, et al. Structural diversity in white-light-emitting hybrid lead bromide perovskites. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13078–13088
- 4 Mao L, Wu Y, Stoumpos C C, et al. White-light emission and structural distortion in new corrugated two-dimensional lead bromide perovskites. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5210–5215
- 5 Yuan Z, Zhou C, Tian Y, et al. One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission. *Nat Commun*, 2017, 8: 14051
- 6 Zhou C, Worku M, Neu J, et al. Facile preparation of light emitting organic metal halide crystals with near-unity quantum efficiency. *Chem Mater*,

- 2018, 30: 2374–2378
- 7 Zhou C, Lin H, Neu J, et al. Green emitting single-crystalline bulk assembly of metal halide clusters with near-unity photoluminescence quantum efficiency. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 1579–1583
 - 8 Luo J, Wang X, Li S, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites. *Nature*, 2018, 563: 541–545
 - 9 Yu J, Kong J, Hao W, et al. Broadband extrinsic self-trapped exciton emission in Sn-doped 2D lead-halide perovskites. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806385
 - 10 Gong X, Voznyy O, Jain A, et al. Electron-phonon interaction in efficient perovskite blue emitters. *Nat Mater*, 2018, 17: 550–556
 - 11 Dohner E R, Hoke E T, Karunadasa H I. Self-assembly of broadband white-light emitters. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1718–1721
 - 12 Zhou C, Lin H, He Q, et al. Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2019, 137: 38–65
 - 13 Zhou C, Lin H, Tian Y, et al. Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency. *Chem Sci*, 2018, 9: 586–593
 - 14 Zhou L, Liao J F, Huang Z G, et al. A highly red-emissive lead-free indium-based perovskite single crystal for sensitive water detection. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 5277–5281
 - 15 Benin B M, Dirin D N, Morad V, et al. Highly emissive self-trapped excitons in fully inorganic zero-dimensional tin halides. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11329–11333
 - 16 Su B, Molokeev M S, Xia Z. Mn^{2+} -based narrow-band green-emitting Cs_3MnBr_5 phosphor and the performance optimization by Zn^{2+} alloying. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 11220–11226
 - 17 Jun T, Sim K, Imura S, et al. Lead-free highly efficient blue-emitting $Cs_3Cu_2I_5$ with 0D electronic structure. *Adv Mater*, 2018, 30: 1804547
 - 18 Yakunin S, Benin B M, Shynkarenko Y, et al. High-resolution remote thermometry and thermography using luminescent low-dimensional tin-halide perovskites. *Nat Mater*, 2019, 18: 846–852
 - 19 Xu L J, Lin H, Lee S, et al. 0D and 2D: The cases of phenylethylammonium tin bromide hybrids. *Chem Mater*, 2020, 32: 4692–4698
 - 20 Li M, Zhou J, Zhou G, et al. Hybrid metal halides with multiple photoluminescence centers. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18670–18675
 - 21 Li M, Li Y, Molokeev M S, et al. Halogen substitution in zero-dimensional mixed metal halides toward photoluminescence modulation and enhanced quantum yield. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2000418
 - 22 Zhou C, Lin H, Shi H, et al. A zero-dimensional organic seesaw-shaped tin bromide with highly efficient strongly stokes-shifted deep-red emission. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1021–1024
 - 23 Morad V, Cherniukh I, Pötschacher L, et al. Manganese(II) in tetrahedral halide environment: Factors governing bright green luminescence. *Chem Mater*, 2019, 31: 10161–10169
 - 24 Zhou C, Lee S, Lin H, et al. Bulk assembly of multicomponent zero-dimensional metal halides with dual emission. *ACS Mater Lett*, 2020, 2: 376–380
 - 25 Xu L J, Lee S, Lin X, et al. Multicomponent organic metal halide hybrid with white emissions. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 14120–14123
 - 26 Lin H, Zhou C, Chaaban M, et al. Bulk assembly of zero-dimensional organic lead bromide hybrid with efficient blue emission. *ACS Mater Lett*, 2019, 1: 594–598
 - 27 Morad V, Shynkarenko Y, Yakunin S, et al. Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: Highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9764–9768
 - 28 Biswas A, Bakthavatsalam R, Mali B P, et al. The metal halide structure and the extent of distortion control the photo-physical properties of luminescent zero dimensional organic-antimony(III) halide hybrids. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 348–358
 - 29 Lanty G, Jemli K, Wei Y, et al. Room-temperature optical tunability and inhomogeneous broadening in 2D-layered organic-inorganic perovskite pseudobinary alloys. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3958–3963
 - 30 Nedelcu G, Protesescu L, Yakunin S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, I). *Nano Lett*, 2015, 15: 5635–5640
 - 31 Tan L, Wang W, Li Q, et al. Colloidal syntheses of zero-dimensional Cs_4SnX_6 (X = Br, I) nanocrystals with high emission efficiencies. *Chem Commun*, 2020, 56: 387–390
 - 32 Luo Z, Li Q, Zhang L, et al. 0D $Cs_3Cu_2X_5$ (X = I, Br, and Cl) nanocrystals: Colloidal syntheses and optical properties. *Small*, 2020, 16: 1905226
 - 33 Lian L, Zheng M, Zhang P, et al. Photophysics in $Cs_3Cu_2X_5$ (X = Cl, Br, or I): Highly luminescent self-trapped excitons from local structure symmetrization. *Chem Mater*, 2020, 32: 3462–3468
 - 34 Dobrovolsky A, Merdasa A, Unger E L, et al. Defect-induced local variation of crystal phase transition temperature in metal-halide perovskites. *Nat Commun*, 2017, 8: 34
 - 35 Han P, Luo C, Yang S, et al. All-inorganic lead-free 0D perovskites by a doping strategy to achieve a PLQY boost from <2 % to 90 %. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 12709–12713
 - 36 Yang X, Yao M, Wu X, et al. Novel superhard sp^3 carbon allotrope from cold-compressed C-70 peapods. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 245701

- 37 Liu S, Zhao L, Yao M, et al. Novel all-nitrogen molecular crystals of aromatic N₁₀. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902320
- 38 Chi Z H, Zhao X M, Zhang H, et al. Pressure-induced metallization of molybdenum disulfide. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 036802
- 39 Yuan Y, Liu X F, Ma X, et al. Large band gap narrowing and prolonged carrier lifetime of (C₄H₉NH₃)₂PbI₄ under high pressure. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900240
- 40 Yin T, Liu B, Yan J, et al. Pressure-engineered structural and optical properties of two-dimensional (C₄H₉NH₃)₂PbI₄ perovskite exfoliated nm-thin flakes. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1235–1241
- 41 Li Q, Wang Y, Pan W, et al. High-pressure band-gap engineering in lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15969–15973
- 42 Yin T, Fang Y, Chong W K, et al. High-pressure-induced comminution and recrystallization of CH₃NH₃PbBr₃ nanocrystals as large thin nanoplates. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705017
- 43 Zhao Y, Chen K, Li N, et al. Tricolor Ho³⁺ photoluminescence enhancement from site symmetry breakdown in pyrochlore HoSn₂O₇ after pressure treatment. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 245701
- 44 Li Q, Yin L, Chen Z, et al. High pressure structural and optical properties of two-dimensional hybrid halide perovskite (CH₃NH₃)₃Bi₂Br₉. *Inorg Chem*, 2019, 58: 1621–1626
- 45 Shen P, Ma X, Guan Z, et al. Linear tunability of the band gap and two-dimensional (2D) to three-dimensional (3D) isostructural transition in WSe₂ under high pressure. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 26019–26026
- 46 Liu G, Gong J, Kong L, et al. Isothermal pressure-derived metastable states in 2D hybrid perovskites showing enduring bandgap narrowing. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 8076–8081
- 47 Guo S, Zhao Y, Bu K, et al. Pressure-suppressed carrier trapping leads to enhanced emission in two-dimensional perovskite (HA)₂(GA)Pb₂I₇. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17533–17539
- 48 Dohner E R, Jaffe A, Bradshaw L R, et al. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13154–13157
- 49 Shen P, Vogt T, Lee Y. Pressure-induced enhancement of broad-band white light emission in butylammonium lead bromide. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 4131–4137
- 50 Li Q, Chen Z, Yang B, et al. Pressure-induced remarkable enhancement of self-trapped exciton emission in one-dimensional CsCu₂I₃ with tetrahedral units. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1786–1791
- 51 Wang Y, Guo S, Luo H, et al. Reaching 90% photoluminescence quantum yield in one-dimensional metal halide C₄N₂H₁₄PbBr₄ by pressure-suppressed nonradiative loss. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16001–16006
- 52 Ma Z, Liu Z, Lu S, et al. Pressure-induced emission of cesium lead halide perovskite nanocrystals. *Nat Commun*, 2018, 9: 4506
- 53 Li Q, Chen Z, Li M, et al. Pressure-engineered photoluminescence tuning in zero-dimensional lead bromide trimer clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1–6
- 54 Xiao G, Yang X, Zhang X, et al. A protocol to fabricate nanostructured new phase: B31-type MnS synthesized under high pressure. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10297–10303
- 55 Shen P, Blom D A, Shao S, et al. Pressure-induced enhancement of optical properties in indium oxide nanowires. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 10244–10251

Summary for “低维金属卤化物的结构与光学调控: 化学合成与物理高压”

Regulation of structures and optical properties in low-dimensional metal halides: Chemical synthesis and physical high-pressure

Pengfei Shen, Qian Li, Zhishan Luo, Li Tan, Yi Wei & Zewei Quan^{*}

Shenzhen Engineering Research Center for Frontier Materials Synthesis at High Pressures, Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

^{*} Corresponding author, E-mail: quanzw@sustech.edu.cn

Metal halides possess promising application prospects in the field of light-emitting diodes (LEDs), solar cells, photoelectric detectors, lasers and so on. Metal halides offer a versatile platform to adjust optical properties, due to their abundant chemical compositions, crystal structures and different dimensionalities. Notably, these metal halides possess three-dimensional (3D), two-dimensional (2D), one-dimensional (1D) and zero-dimensional (0D) structures at the molecular level.

3D metal halides (ABX_3 : A stands for Cs^+ and $CH_3NH_3^+$, etc.; B stands for Pb^{2+} and Sn^{2+} ; X stands for Cl^- , Br^- and I^-) consist of a framework of corner-sharing $[BX_6]$ octahedra that extend in three dimensions, with small inorganic/organic cations filling into the spaces between the octahedra. Due to the outstanding carrier transport property and low exciton binding energy, 3D metal halides have emerged as one of the most promising materials for next-generation solar cells. 2D metal halides can be considered as layered structure that are ripped in a specific crystallographic direction from 3D metal halides. In 1D metal halides, the polyhedrons are connected by corner, edge or face-sharing, and the inorganic chains are surrounded by organic cations. 0D metal halides are composed of isolated polyhedrons or cluster and the individual structural units are completely surrounded by large organic cations. Low-dimensional analogs usually show more structural distortion, stronger quantum confinement effects, significantly improved exciton binding energy and better stability compared with 3D metal halides. These properties make them efficient luminescent materials in the field of lighting and display.

The structure and optical properties of low-dimensional metal halides can be adjusted by traditional chemical methods as well as high pressure. Recently, traditional chemical methods (such as element doping and halogen substitution) have been used to induce diverse photoluminescence (PL) properties. Pressure, as a fundamental thermodynamic variable, can control the properties of materials through decreasing interatomic distances and tuning electronic orbitals and bonding patterns. Different from chemical methods, high-pressure technique can be used to continuously modulate the structure and properties of materials without changing the chemical composition. Especially, the soft lattice of metal halides are sensitive to pressure and possess effective tunability under mild pressure. Some prominent properties, such as pressure-induced emission/PL enhancement, are observed in metal halides.

This paper firstly introduces the structures and optical properties of metal halides by traditional chemical methods. Then, the applications of high-pressure technology in the regulation of structure and optical properties in metal halides are discussed. The intrinsic relationship between the structures and optical properties is reviewed. This paper provides important ideas for the rational design and accurate synthesis of low-dimensional luminescent metal halides.

low dimensional metal halides, optical properties, structure control, high pressure

doi: [10.1360/TB-2020-1685](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1685)