

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

压力调控的双态转换材料*

陈恩¹⁾ 温婷^{1)†} 林传龙¹⁾ 王永刚²⁾

1) (北京高压科学研究中心, 北京 100094)

2) (先进防水材料全国重点实验室, 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871)

(2025 年 9 月 28 日收到; 2025 年 10 月 28 日收到修改稿)

双态转换材料可在两稳定状态间可逆切换, 是下一代信息存储、光电器件与量子调控的核心载体. 高压因其通用性与可控性, 可用于调控晶体结构、晶体场与电子结构, 是实现多种物理性质双态转换的有效外场手段. 本文综述了利用高压技术实现材料光、电等双态转换现象的研究进展, 包括压致倍频转换、发光/变色转换、绝缘体-金属相变, 半导体载流子类型的 n-p 转换和自旋交叉的调控, 并重点讨论其中的构效关系研究以及原位表征方法. 此外, 部分体系还可在更复杂能量势面上表现出多态转换特征, 可视作双态调控的延伸, 为实现多进制信息编码与高密度数据存储提供新的可能. 最后针对该领域目前在低压化与器件化和相变的可逆性等方向面临的困难, 提出发展金刚石对顶砧集成微纳电极、光纤耦合及片上高压腔、降低转换压力到实用范围等潜在方向, 以推动双态材料在超低功耗存储与可重构光电器件中的工程化应用.

关键词: 高压, 双态转换, 物性调控, 构效关系, 自旋交叉**DOI:** 10.7498/aps.75.20251336**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251336

1 引言

在现代信息技术中, 二进制被广泛应用于数据表示和处理, 双态转换材料因其稳定、可逆的物理状态切换, 为数字信息存储提供了最直观的“0/1”二进制编码实现介质. 其中, 两种可被清晰区分的物理状态分别映射为“0”和“1”, 从而实现数据的写入与读取. 以光盘用记录材料为例, 其工作原理依托于相变合金在晶态 (crystalline) 与非晶态 (amorphous) 之间的可控切换. 在写入过程中, 聚焦激光将局域材料加热至熔点以上, 再通过快速冷却锁定为非晶态, 相应区域反射率显著降低, 被读取为“0”; 而较弱的激光则使材料结晶化, 形成反射率高的晶态区域, 对应“1” (图 1(a)). 这种通过光学性质差异形成的强烈对比, 赋予了光盘介质高密度存储、快速响应及可逆擦写的的能力, 也是 CD-

RW 与 DVD-RW 等产品能够长期商用的重要基础^[1,2]. 与光学存储类似, 电阻式随机存取存储器 (ReRAM) 则利用材料的电学双态来实现二进制编码. 其核心是金属-介质层-金属的三明治结构, 在外加电场作用下, 材料内部的离子或缺陷迁移, 导致导电通道的生成或断裂, 从而使器件在高电阻态与低电阻态之间可控切换, 实现“0/1”的二进制编码^[3] (图 1(b)). 这类“以物理态承载数字信号”的方式, 充分展示了双态转换材料在信息存储与逻辑运算中的独特价值, 也为探索更加高效、可靠的新型存储技术提供了理论与应用基础. 在此基础上, 若体系中存在两个以上的稳定态, 则可形成多态信息单元. 作为双态的延伸, 多态体系不仅在信息密度上更具潜力, 也为实现多值逻辑和多层光电响应提供了物理基础. 因此, 双态转换构成研究的核心, 而多态转换的出现则揭示了双态调控的可扩展性与信息容量提升的可能性.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1608804) 和国家自然科学基金重大项目 (批准号: 22090041) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ting.wen@hpstar.ac.cn

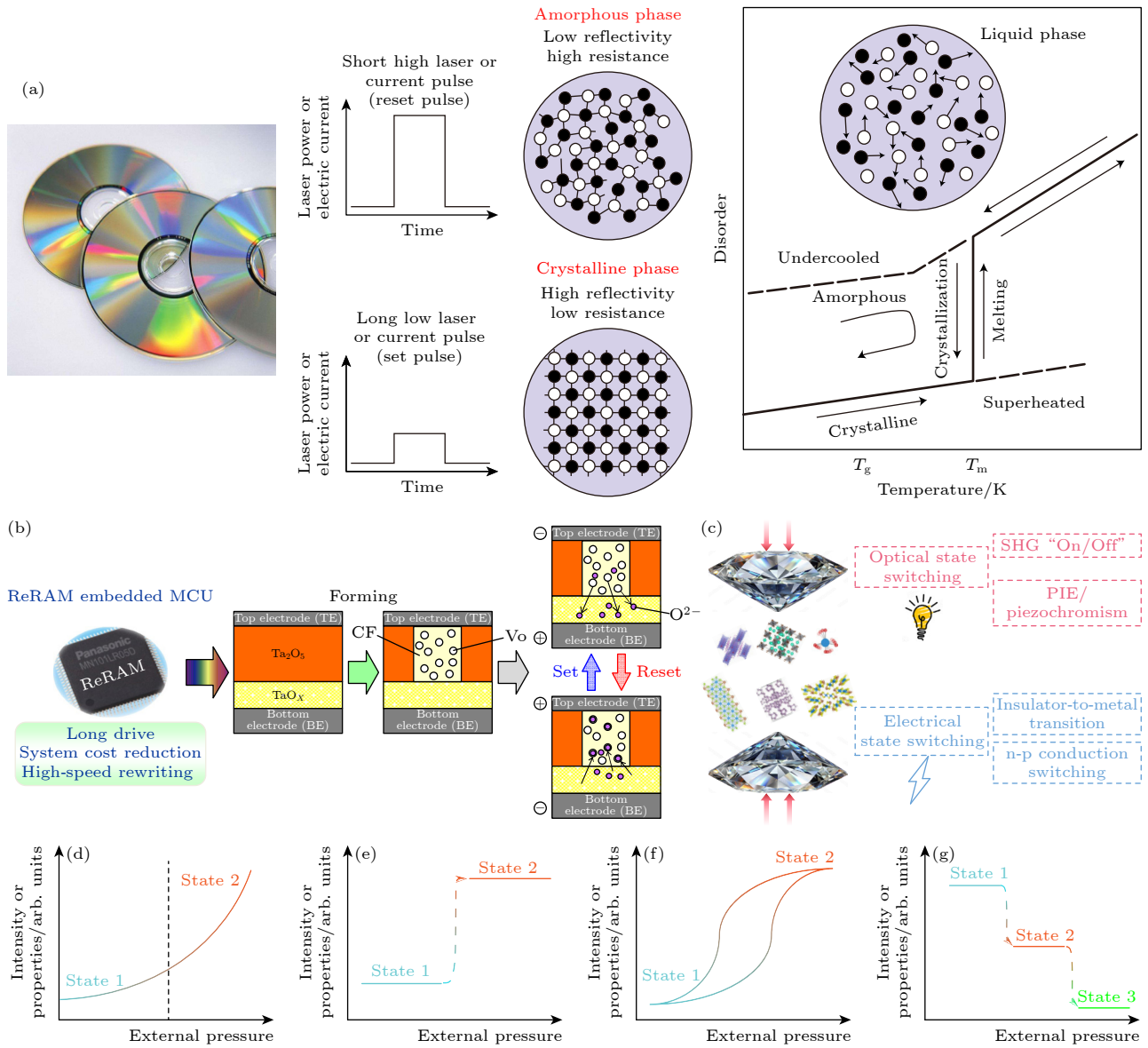


图 1 (a) 利用相变材料实现的可擦写光学信息存储; (b) 阻变存储器 (ReRAM) 的基本原理示意图; (c) 本文综述框架: 从压力下的光学与电学性质双态转换两个方面进行阐述; (d)–(g) 双态/多态转换的 (d) 缓变、(e) 陡变、(f) 滞回、(g) 多阶类型示意图

Fig. 1. (a) Rewritable optical data storage achieved using phase-change materials; (b) schematic diagram of the fundamental operating mechanism of resistive random-access memory (ReRAM); (c) the review framework of this article, which is structured around the dual-state switching of both optical and electrical properties under pressure; (d)–(g) schematics of (d) gradual, (e) abrupt, (f) hysteretic, and (g) multi-level types of dual/multi-state switching.

基于温度、光照、电场和磁场调控的双态转换材料在各个研究领域展现出了巨大的潜力. 首先, 温度调控是最常见的外部刺激之一, 许多材料的双态转换行为能够在特定温度下实现. 银基化合物中存在温度调控的半导体载流子类型转换现象: 在 $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ 中存在可逆的 n-p 转换^[4]; 在 AgCuS ^[5,6], AgBiSe_2 ^[7] $\text{Ti}_2\text{Ag}_{12}\text{Se}_7$ ^[8] 则存在可逆的 p-n-p 三态转换现象. 在某些双钙钛矿体系如 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_6$ ^[9], $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiFeO}_6$ ^[10] 中也存在温度驱动的双态转换现象. 在非线性光学领域中, 典型的

温控倍频开关材料包括有序-无序型分子转子 $[(\text{Hdabco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ ^[11], 无金属中心的铁电钙钛矿 $\text{MDABCO-NH}_4\text{I}_3$ ^[12], 位移型分子铁电体 4-(cyanomethyl)anilinium perchlorate^[13], 以及固体分子材料 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ ^[14], 均可在温度的调控下实现 (second Harmonic generation, SHG) 可逆高效开关比. 其次, 光照也是驱动材料发生双态转换的重要调控手段. 二芳烯 (diarylethene) 分子能够在紫外与可见光作用下发生可逆的异构化行为, 从而显著改变材料的光学与电学性能, 是光控双态功能体

系的重要代表^[15,16]. 在低自旋态的 Fe^{2+} 的配合物 $\text{Fe}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot (4\text{-pyridinealdoxime})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, 在低温下, 473 nm 光照可将 Fe^{2+} 由低自旋态诱导跃迁至高自旋态, 并通过氰基的桥连与相邻 Nb^{4+} 间形成强超交换耦合, 体现为自发磁化的“开/关”切换^[17]. 电场调控则主要体现在电压引起的电阻或光学性能的变化上, 例如上文提到的 ReRAM 就是通过电场促使材料内部的离子或金属桥发生迁移, 进而实现双态导电状态的切换.

高压作为一种独特的外场手段, 不仅能够合成常压下难以获得的材料^[18-20], 还可诱导体系产生丰富的物性转变^[21-23]. 与光照或温度等常规刺激方式不同, 压力的作用更为直接, 可通过压缩晶体中原子间距, 引发短程至长程不同结构尺度的畸变或重排, 直至发生结构相变或非晶化. 在这个过程中, 原子间距压缩引发的配位场强度增大, 局域配位结构畸变导致的能级分裂或轨道重排, 结构相变引起的长程对称性改变, 都会直接影响到电子结构状态, 进而决定了宏观性质的改变, 这为不同材料不同物性的调控提供了实用工具. 近年来, 随着金刚石对顶砧压机的推广应用、压力标定手段的完善以及多种高压原位表征技术的快速发展, 研究者已能够在原位条件下精确追踪材料的结构演化与物性变化^[24-28]. 这些进展极大推动了对相变过程及其构效关系的深入理解. 大量研究表明, 高压能够驱动多类材料体系发生结构相变, 常伴随晶体对称性的破缺与物性重构, 从而为实现双态转换和探索潜在的新物理特性提供了重要契机.

本文综述了近年来在高压条件下材料体系中出现的典型双态转换现象, 重点聚焦于材料的光学、电学性质对压力的响应, 并探讨其背后的构效关系. 首先, 第 2 节提出了对于高压调控的多态转换概念的理解以及相应的研究理念; 第 3 节中综述了高压调控下的光学性质双态转换研究现状, 包括倍频信号的“开/关”效应以及压致变色与发光行为; 第 4 节讨论了高压驱动的电学性质双态转换, 涵盖绝缘体-金属转变与半导体 n-p 型导电行为的转换; 第 5 节则是对压致自旋交叉现象进行了概括和论述; 第 6 节对上述研究进行归纳与展望, 指出未来在低压化、器件化及多场耦合调控等方面的挑战与机遇. 这些讨论旨在为理解高压条件下的双态转换物理机理、推动其在信息存储与功能器件设计中的应用提供新的思路.

2 高压调控双态转换的概念与研究思路

与温度、光照或电场等常规刺激手段相比, 高压在双态甚至多态转换研究中的优势主要体现在研究对象材料体系的显著扩展上. 在常压条件下, 典型的自旋交叉材料的研究仅限于几类金属有机配合物体系, 而在高压环境下, 这一现象被进一步拓展至无机化合物体系. 例如, FeS ^[29], MnS ^[30], SrFeO_2 ^[31], 以及地幔矿物 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ ^[32] 等均在高压下发生 Fe 或 Mn 由高自旋态到低自旋态突变. 这一突破打破了自旋交叉的材料局限性, 同时提示我们高压作为一种极端技术, 有望在结构更加坚固稳定的材料体系中诱导出新颖的双态行为. 在光学双态转换中, 高压同样能够促使原本“沉默”的材料展现出光致发光或者倍频开关等功能特性^[33-35]. 由此可见, 高压的独特价值不仅在于增强或调控已知效应, 更在于开辟全新的材料维度与现象空间.

在转换路径上, 压力驱动的双态/多态行为表现出多样性. 一类是缓变型 (图 1(d)), 例如, 典型的层状过渡金属二硫化物 (TMDs), 其带隙随压力逐渐收缩, 光学与电学性质随之缓慢演化^[36-38]; 另一类是陡峭型 (图 1(e)), 例如 n-p 转换^[39,40]、压致发光^[33,34] 以及自旋交叉^[30,41,42], 往往表现为在极窄的压力区间内性质的大幅度改变甚至翻转; 再者, 某些性质变化过程中还表现出滞回型行为 (图 1(f)), 即加压与卸压过程中表现出不可逆或存在滞后的性质变化, 常见于结构相变驱动的电学开关; 此外, 转变现象并不只局限于双态, 多态转变也时有发生 (图 1(g)), 如 BiOIO_3 的倍频响应在压力下经历了分级多阶调控, 呈现出“高-中-低”三态切换^[43].

从构效关系的角度看, 压力影响晶格与电子之间的耦合关系, 是驱动这些现象的核心机制. 首先, 在晶体结构层面压力能够诱发一级结构相变, 引起空间群和对称性的根本性变化. 例如, 许多倍频材料在结构相变过程中因反演中心的生成或消失而展现出显著的倍频“开/关”转换^[44]. 其次, 在局域结构层面压力能够调控配位多面体的畸变程度和晶体场分裂能 Δ_{cf} 的大小, 从而触发过渡金属离子自旋态在高自旋与低自旋之间的转换. 这类自旋交叉不仅改变了磁性状态, 还可能通过有效库仑排斥能 U_{eff} 的降低进一步驱动绝缘体-金属转变^[24].

最后, 在电子结构层面压力显著增强了原子轨道间的重叠与杂化, 导致能带收缩甚至带隙闭合, 实现半导体-金属转变; 在低维杂化钙钛矿中, 增强的电子-声子耦合则促进了激子自陷, 从而触发压致发光现象. 由此可见, 压力可在材料结构上施加多层次的丰富影响, 为构筑多种类型和功能的双态/多态转换材料提供了普适途径.

综上所述, 高压能够跨越材料类别与维度差异, 为双态乃至多态转换的研究提供便捷的工具. 一方面, 其显著拓展了材料体系的边界, 使自旋交叉、倍频开关和绝缘体-金属转变等效应得以在更多无机和低维材料中实现; 另一方面, 压力驱动力的转换形式多样, 包括缓变、陡峭、滞回和多阶特征, 展现出丰富的物理图景; 进一步地, 压力在多个层面调控材料性质: 整体晶体结构的对称性演化、局域配位环境的畸变以及电子结构的重构, 共同构筑了普遍的双态/多态转换机制. 这些特征凸显了高压在揭示新奇物性与指导功能材料设计中的独特价值.

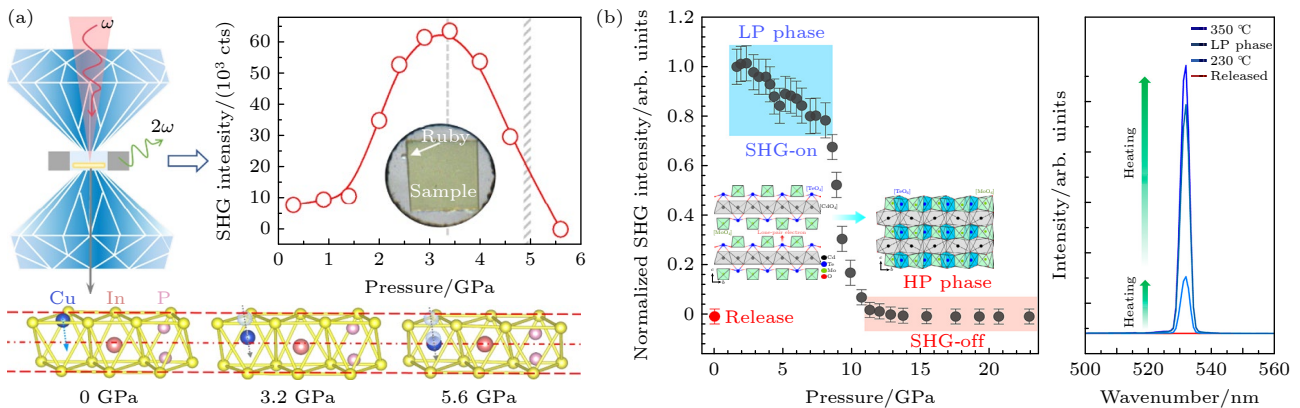
3 高压调控的光学性质双态转换

3.1 压控倍频“开/关”

倍频效应, 即二次谐波产生 (SHG) 是典型的二阶非线性光学效应之一, 也是第一个被发现的非线性光学现象 [45]. 指入射光子在非中心对称介质中通过非线性极化过程相互作用, 产生频率加倍的新光子. 由于其对结构对称性高度敏感, SHG 常被用于探测材料的相变、界面状态以及分子取向, 同时具备“开/关”功能材料的潜在研究价值 [46]. 在传统条件下, 研究者多通过温度、电场或光照来实现 SHG 信号的切换, 从而赋予材料光学开关和信息存储功能. 压力作为另外一个重要的热力学变量,

成功调控多种材料的对称性与电子结构, 实现 SHG 信号从缓变, 到陡变直至可逆切换的多层次转变, 还发展出了“多态”转变等新颖性质.

在最初的研究中, 压力下 SHG 缓变现象最先被发现. 在单斜有机分子晶体中 4-aminobenzophenone 与 4-Br-4'-methoxychalcone 中, 通过各向异性压缩使折射率发生改变进而获得更优的相位匹配条件 (Δ_k 的调节) 使 SHG 信号的持续增强 2—3 个数量级 [47]. 之后在压力下对 α -SiO₂, AlN, ZnO 以及 KIO₃ 等无机晶体的研究中发现, 相位匹配并非影响 SHG 强度的决定性因素, 倍频信号通常在结构相变前后表现出非常大的开关比 [48]. 此外, 压力诱导的局域结构变化亦可驱动倍频响应转变 [49]. 如图 2(a) 所示, CuInP₂S₆ 在压力下表现出“关-开-关”型缓变调控. 该过程源于 Cu 离子逐渐从层间位置迁移至八面体中心格点, 导致 [CuS₆] 八面体畸变, 局域极化增强, 从而引起 SHG 信号显著增强; 随着压力继续升高, 局域畸变被抑制并最终引发无心到有心空间群的转变 ($Cc \rightarrow P-31m$), 导致 SHG 信号逐渐衰减直至消失 [50]. 而在另外一些例子中, 倍频响应可表现出陡变特征. CdTeMoO₆ 在约 9 GPa 时发生二维向三维的结构转变 (图 2(b)), 其中 [TeO₄] 与 [MoO₄] 四面体转化为 [TeO₆] 与 [MoO₆] 八面体, 伴随孤对电子活性消失和 Mo⁶⁺ 的 4d 轨道重排, 直接驱动 SHG 信号骤然熄灭 [51]. 在 NbOX₂ 体系中 (图 2(c)), Nb 原子位于 O₂X₄ 八面体中心, 其沿 *b* 方向的偏离中心位移是产生铁电极化和非线性光学活性的关键. 压力通过调控 Nb—O 键长与 Nb 原子的偏离中心位移, 从而改变其非线性光学行为: 在 NbOCl₂ 中, 压力使 Nb 原子反向位移, 导致铁电相到反铁电相的转变, SHG 信号陡然关断; 而在 NbOI₂ 中, 压力迫使 Nb 原子回归八面体中心, 进入顺电相, SHG 信号逐渐衰减 [52].



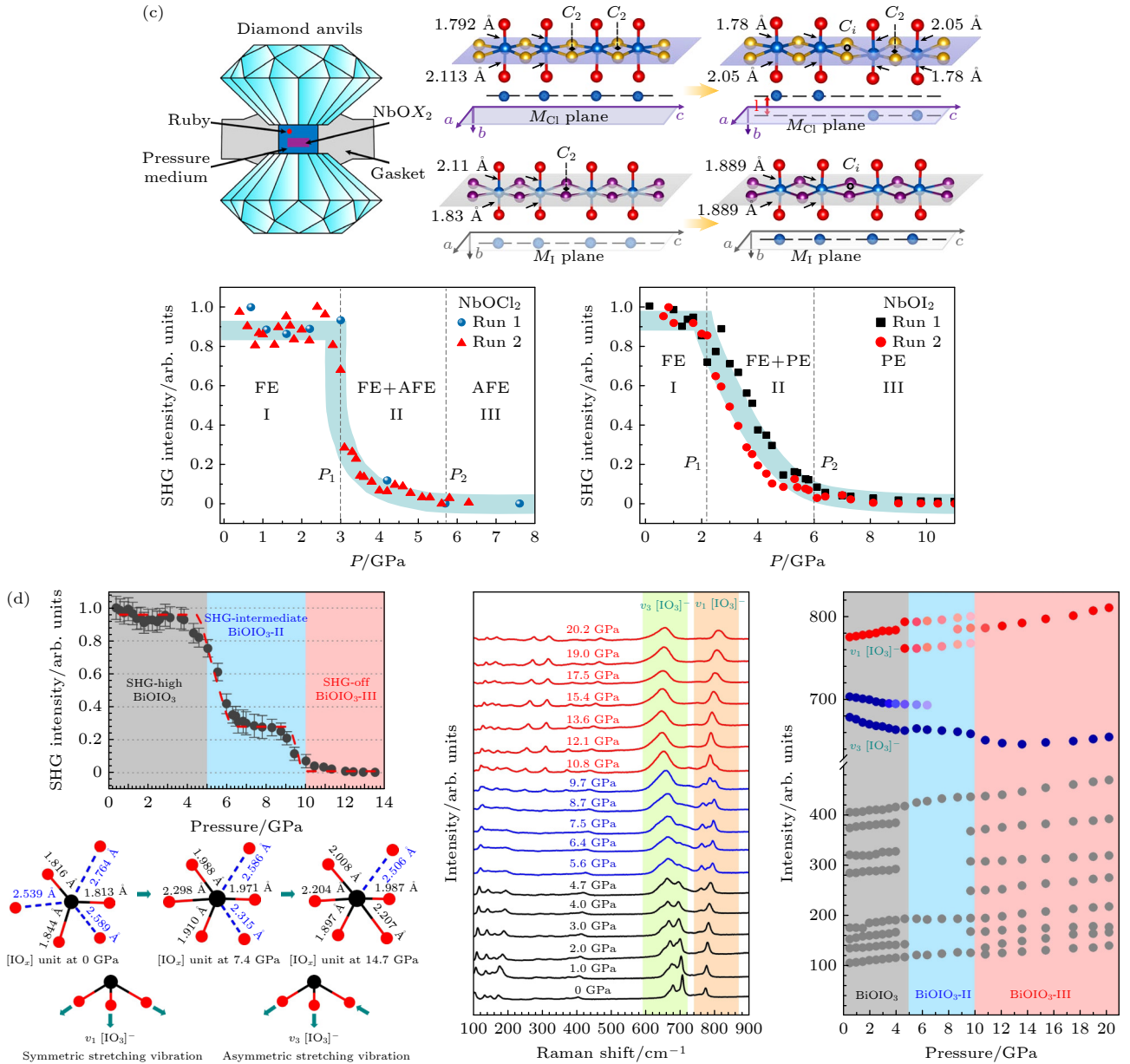


图 2 (a) 压力驱动 CuInP_2S_6 的倍频“关-开-关”效应^[50]; (b) CdTeMoO_6 在压力下由二维结构转变为三维结构, 伴随倍频信号由“开”到“关”, 并可通过加热恢复至“开”态^[51]; (c) 压力调控 NbOX_2 的倍频“开/关”, 其中 NbOCl_2 表现为陡峭型转换, 而 NbOI_2 表现为缓变型转换^[52]; (d) BiOIO_3 的倍频信号在压力下经历了典型的“两步”抑制过程^[43]

Fig. 2. (a) Pressure-induced SHG “off-on-off” effect in CuInP_2S_6 ^[50]; (b) structural evolution of CdTeMoO_6 from 2D to 3D under pressure, accompanied by SHG switching from “on” to “off,” which can be restored to the “on” state upon heating ^[51]; (c) pressure-controlled SHG switching in NbOX_2 , with a steep transition observed in NbOCl_2 and a gradual transition in NbOI_2 ^[52]; (d) stepwise two-stage suppression of the SHG signal in BiOIO_3 under compression ^[43].

此外, 在 BiOIO_3 中 (图 2(d)), SHG 信号经历“两步”抑制, $[\text{IO}_x]^-$ 单元依次由 $[\text{IO}_3\text{O}'_3]$ 向 $[\text{IO}_4\text{O}'_2]$ 再到 $[\text{IO}_5\text{O}'_1]$ 转变, 对应 SHG 响应分阶段削弱并最终熄灭, 展现出多阶段的调控特征^[43]. 这些体系的研究结果表明压力下材料的晶格结构对称性和局域配位结构的演变和重构方式可以决定其缓变或陡变的单步倍频开关, 也能驱动实现复杂的非线性光学调控.

目前, 在静态材料中通过压力在不同结构范畴调控材料对称性实现倍频“开/关”的工作层出不穷, 研究日渐深入. 除这种常见材料之外, 还存在一类结构中天然存在动态单元的化合物, 最典型的是含有氨基的材料体系. 在温度调控下, 有机-无机超晶格材料 $(1, 3\text{-DAP})_{0.5}\text{SnSe}_2$ (1, 3-DAP 为 1, 3-丙二胺) 在 160 K 附近氨基基团的动态旋转被逐渐冻结, 形成稳定的氢键网络, 从而引发绝缘体-金属

转变, 并表现出高达 10^7 的开关比, 如图 3(a)—(d) 所示^[53]. 最近, 本课题组在 NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 体系中成功实现压力驱动的“动态无序-有序”相变触发倍频由“关”到“开”的切换^[35]. 如图 3(e) 所示, 当压力达到约 1 GPa 时, NH_4Cl 中的 $[\text{NH}_4]^+$ 基团从动态无序的旋转状态转变为有序排列, 通过“动态无序-有序”相变破坏了晶体中心对称性 (空间群由 $Pm-3m$ 变为 $P-42m$), 从而因极性结构的形成而开启倍频效应. 卸压后 $[\text{NH}_4]^+$ 基团恢复动态无序, 倍频效应关闭, 在所报道的实验条件下, 该开/关

循环在实验中已验证可稳定重复约 50 次. 当压力进一步升至约 14.6 GPa 时, 晶体发生另一相变至中心对称的单斜 $P2_1/n$ 结构, 导致倍频效应再次关闭, 实现“开-关”切换 (图 3(f)), 结合低压区调控结果, 可实现“关-开-关”三态转换全过程可逆, 不同比例的 $\text{NH}_4\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ 均表现出类似的行为, 且呈现出压力阈值范围随着 x 增大而逐渐变窄的趋势^[35] (图 3(h), (i)), 其压力抑制动态无序的新调控机制也为高压下的非线性光学研究开辟了新的方向.

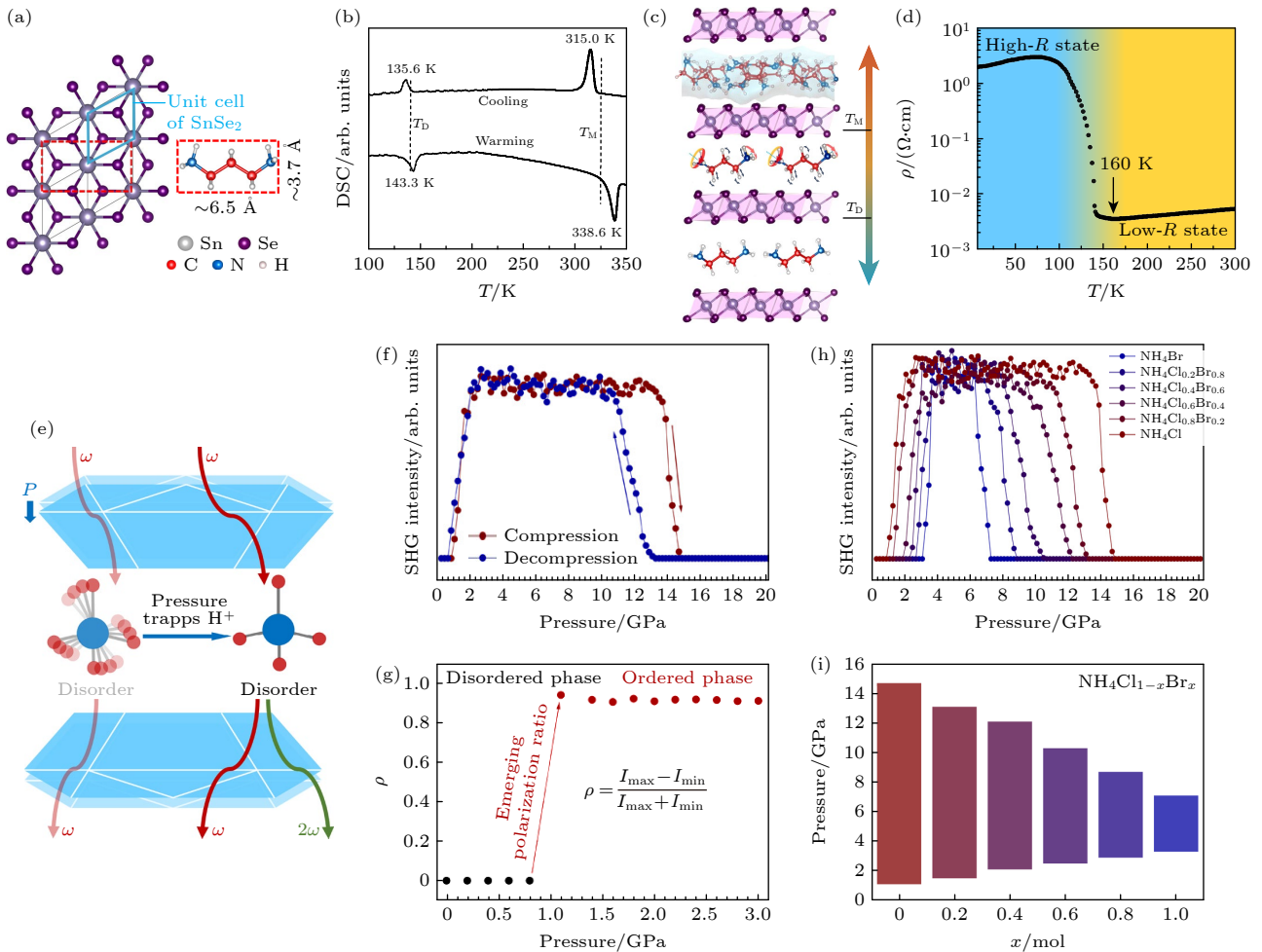


图 3 (a) SnSe_2 的 $1 \times \sqrt{3}$ 调制结构, 对应于 1, 3-DAP 分子的几何尺寸; (b) $(1, 3\text{-DAP})_{0.5}\text{SnSe}_2$ 的差示扫描量热 (DSC) 测试结果; (c) 1, 3-DAP 分子在 SnSe_2 层间的分子间运动与分子内运动示意图; (d) 使用市售 1, 3-DAP 合成 $(1, 3\text{-DAP})_{0.5}\text{SnSe}_2$ 的温度依赖电阻率 (ρ) 测试结果 (R 表示电阻)^[53]; (e) “动态无序-有序”机制示意图, 其中压力将 $[\text{NH}_4]$ 单元中的动态氢离子固定, 从而产生倍频效应; (f) NH_4Cl 粉末在升压与降压过程中的倍频强度随压力的变化; (g) NH_4Cl 单晶偏振比随压力的变化关系; (h) $\text{NH}_4\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ 在压力下的倍频信号演化; (i) $\text{NH}_4\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ 在压力下的倍频活性区域^[35].

Fig. 3. (a) The $1 \times \sqrt{3}$ modulated structure of SnSe_2 refers to the geometric dimensions of the 1, 3-DAP molecule; (b) DSC measurements of $(1, 3\text{-DAP})_{0.5}\text{SnSe}_2$; (c) illustration of intermolecular (T_M) and intramolecular (T_D) motions of the 1, 3-DAP molecules confined within SnSe_2 layers; (d) temperature-dependent resistivity (ρ) of $(1, 3\text{-DAP})_{0.5}\text{SnSe}_2$ prepared using commercially available 1, 3-DAP (R is for resistance)^[53]; (e) schematic diagram of the “dynamical disorder-order” mechanism, in which pressure traps dynamical H ions in the $[\text{NH}_4]$ unit, resulting in the SHG effect; (f) pressure dependence of the SHG intensity of powder NH_4Cl during compression and decompression; (g) pressure dependence of the polarization ratios of the single crystal; (h) SHG signal evolution of $\text{NH}_4\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ under pressure; (i) SHG-active regions of $\text{NH}_4\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ under pressure^[35].

3.2 压致变色、压致发光和压致受激辐射调控

压力可以通过改变晶格位点对称性、配位场、跃迁轨道组分以及能量传递途径实现对材料光学吸收性质和发射性质的转变,即压致变色 (piezochromism) 与压致发光 (pressure-induced emission, PIE) 行为. 尤其,在 PIE 研究范畴中,不仅涉及在已有发光体系中实现发射波长与强度的大尺度调控,还涉及在常压下本征不发光的体系中“激发”出新的发光通道,从而展现出从“关灯”到“开灯”的双态转变. 这些特性使其在信息存储、防伪、压力传感与新型光电器件设计等领域展现出潜在应用价值^[54].

压致变色通常反映的是压力导致材料对可见光吸收的波长和强度的变化,多见于宽带隙半导体材料和含过渡金属的化合物中. 在半导体中,压力可通过对晶体结构的连续调制来改变化学键的强度与轨道重叠,进而直接影响其带隙宽度. 例如,在二维钙钛矿 (ACA)(MA)PbI₄ 中出现从绿色到红色再变为浅红的连续压致变色现象^[55]. 压力诱导的 [PbI₆]⁴⁻ 八面体严重扭曲及各向异性压缩,使其带隙呈现先减小后增大的非单调变化,其吸收边相应地表现为先红移后蓝移的变化过程. 另一方面,对于含有未填满 d 轨道的过渡金属中心,压力能够通过改变其局域配位环境的对称性、键长和键角,来调控晶体场分裂能 (d-d 跃迁) 或电荷转移 (配体到中心离子跃迁) 跃迁能. 在汉蓝 (BaCuSi₄O₁₀) 中则存在多阶段压致变色调控过程^[56],如图 4(a) 所示. 在 3 GPa 以下,压力引起 [CuO₄]²⁻ 平面正方形配位发生畸变,轨道简并移除,相应能级差减小,d-d 跃迁能量降低,吸收光谱红移,材料表现为绿调;继续加压,随着键长缩短晶体场分裂能增大,导致吸收峰向蓝移;至约 15 GPa 时,Cu²⁺从扭曲的四边形配位转变为四面体配位,导致 d 轨道能级重排,宏观上发生从蓝色到黄色的突变.

相比压致变色,压致发光能够提供变化更加鲜明的信号,对于结构变化响应更加敏感,更容易发展出双态转换材料. 其中,以杂化卤化物钙钛矿为代表的有机-无机复合体系因其兼顾“柔软”和“坚固”两个部分,且化学组分调控灵活,可以提供多个调节变量,为探索高压下光学性质演变提供了丰富的研究样本^[19,57]. 如图 4(b)–(d) 所示,杂化卤化物钙钛矿 (PEA)₂PbI₄ 在压力下表现出显著的

可逆与不可逆区间:在 3.5 GPa 以内,其光致发光发生超过 300 meV 的连续红移,量子效率在该压力区间内保持稳定且略有提高. 此时,柔性有机配体压力下大幅形变主导了带隙收窄,并在该压力区间内保护了 [PbI₆]⁴⁻ 八面体的几何构型,从而维持了高效的激子辐射复合. 当压力升至 3.5 GPa 以上,有机层压缩饱和,压力直接导致 [PbI₆]⁴⁻ 八面体发生不可逆畸变,晶体场紊乱,光致荧光 (photoluminescence, PL) 迅速淬灭,由此实现了压力对光致发光的多阶分级调控^[58]. 相比于在有机材料或者杂化材料中对带隙和激子的关注,在无机发光材料中,研究则主要集中于压力对掺杂的发光中心配位环境和晶体场的调制,从而实现发光模式转换. 如图 4(e), (f) 所示,本课题组在 Cr³⁺ 激活的 LiScGe₂O₆ 中,压力升高时,晶体场增强使得 Cr³⁺ 的第一激发态由自旋允许的 ⁴T₂ 态转变为自旋禁阻的 ²E 态,从而实现了从宽带发射 (⁴T₂→⁴A₂) 到窄带发射 (²E→⁴A₂) 的切换. 这一发射转换在加压与卸压过程中均表现出良好的可逆性和可控性^[59].

相较于通过高压连续调控晶体结构,引发光致发光强度与颜色随压力平滑演化的机制,更为复杂且引人关注的是,在某些化合物中,高压能够诱导出从完全无发光到出现明显发光的陡峭“开/关”效应,其背后的物理机制往往涉及电子结构的突变或激发态动力学的重构. 例如,在 1,4-DITFB 分子晶体中,外部压力的增大显著增强了碘与邻近分子间的轨道共享,形成独特的“间隙态”. 此状态不仅减小了单重态-三重态能隙、增强了自旋-轨道耦合,还抑制了非辐射衰减. 这些效应的协同作用,共同诱导了该材料从非发光到产生反常蓝移、增强的室温磷光的转变. 该研究表明,高压能够通过调控分子间特定相互作用,诱发激发态性质的突变并打开新的辐射通道^[60].

类似的压致“开/关”发光效应在杂化卤化物钙钛矿体系中陆续被发现,并展现出更为清晰的构效关系. 图 5(a) 展示了 C₄N₂H₁₄SnBr₄ 在压力作用下发光出现的机理. 该材料的一维结构使其激发产生的载流子容易被限域,形成束缚激子,难以产生辐射复合,因此在常压下几乎不发光. 但在压力下从单斜相转变为三斜相,伴随 [SnBr₆]⁴⁻ 单元的大幅畸变,增强了跃迁偶极矩和自陷激子结合能,在加压至 3 GPa 左右产生了从无到有的光致发光现象,并在更高的压力下显著增强^[33],如图 5(b) 所示. 类

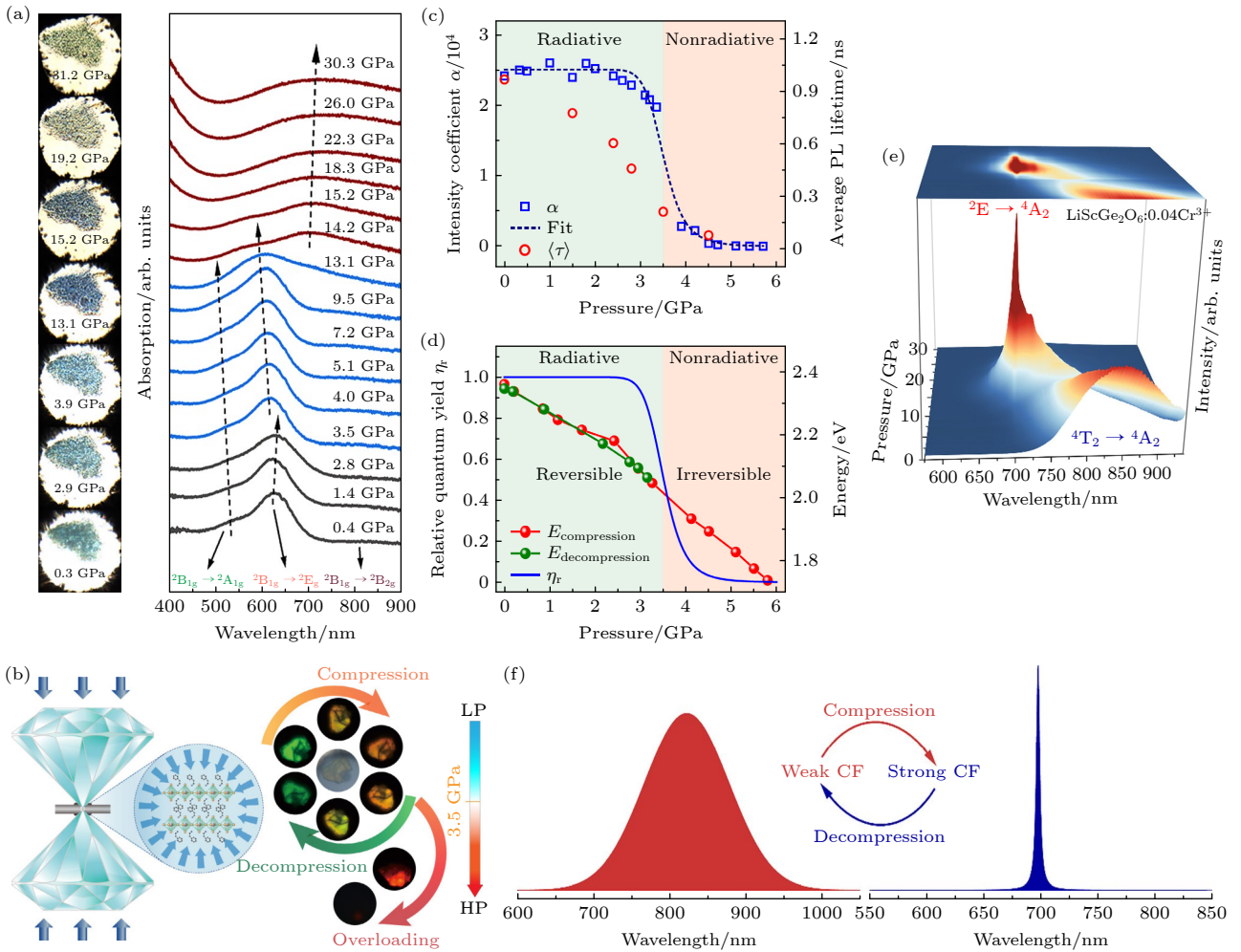


图 4 (a) 汉蓝 (BaCuSi₄O₁₀) 的压致变色行为以及高压原位红外-可见吸收光谱^[56]; (b) 实验装置示意图及二维钙钛矿 (PEA)₂PbI₄ 在高压下的光学发射行为; (c) (PEA)₂PbI₄ 的强度系数和平均光致发光寿命随压力的变化; (d) 光致发光能量位置的演化及对应的相对量子效率变化^[58]; (e) 室温下 532 nm 激发的 LiScGe₂O₆:0.04 Cr³⁺ 的发射光谱; (f) 压力作用下弱晶场与强晶场条件下的发光光谱示意图^[59]

Fig. 4. (a) Piezochromism and *in situ* vis-NIR absorption spectra of BaCuSi₄O₁₀ during compression^[56]; (b) schematics of the experiment and optical emission behavior of the 2D perovskite (PEA)₂PbI₄ under high pressure; (c) pressure dependence of intensity coefficient and average PL lifetime of 2D perovskite; (d) evolution of PL energy position and the corresponding relative quantum yield^[58]; (e) LiScGe₂O₆:0.04 Cr³⁺ under 532 nm excitation at room temperature; (f) schematic diagram of PL spectra under pressure-induced weak and strong crystal fields^[59].

似的压致发光的机理在其他低维材料中得以复现, 如图 5(c) 所示, 不发光的 0 D 纳米晶 Cs₄PbBr₆ 加压至约 18 GPa 经历单斜相结构转变后出现强烈的绿色发光, 其机理归因于 [PbBr₆]⁴⁻ 八面体的畸变所诱导的自陷激子态辐射复合^[61]. 此外, 如图 5(d) 所示, 在 2D 双钙钛矿 (BA)₄AgBiBr₈ 中, 初始为无发光态, 加压过程中出现 [AgBr₆]⁵⁻ 与 [BiBr₆]³⁻ 八面体的旋转及 Bi-Br-Ag 键角的畸变, 诱导自陷激子态的形成, 使光致发光突现^[34]. 这些结果表明, 低维钙钛矿材料中, 压力通过调控金属卤化物八面体的畸变诱导自陷激子复合的出现和增强, 是实现压致“开/关”发光的重要途径.

压力除了可以调控上述自发发光光谱的强度和波长以外, 对于受激辐射 (激光) 过程也存在显著影响, 可实现高精度调节. 与由材料带隙和载流子再结合过程主导、光谱较宽的自发辐射不同, 受激辐射的中心波长、阈值以及纵横模分布强烈依赖于光学腔 (例如法布里-珀罗腔) 的几何与光学参数, 因此其在外加压力作用下会表现出独特而复杂的光谱响应. 研究表明, 在低维半导体材料体系中, 包括卤化物钙钛矿及杂化钙钛矿的纳米晶和片层晶体, 以及 ZnO, GaN 等一维纳米线, 外加压力不仅能够实现对受激辐射波长的精确调谐, 还可以有效调控激射阈值的变化^[62-68]. 这种对激射性能的

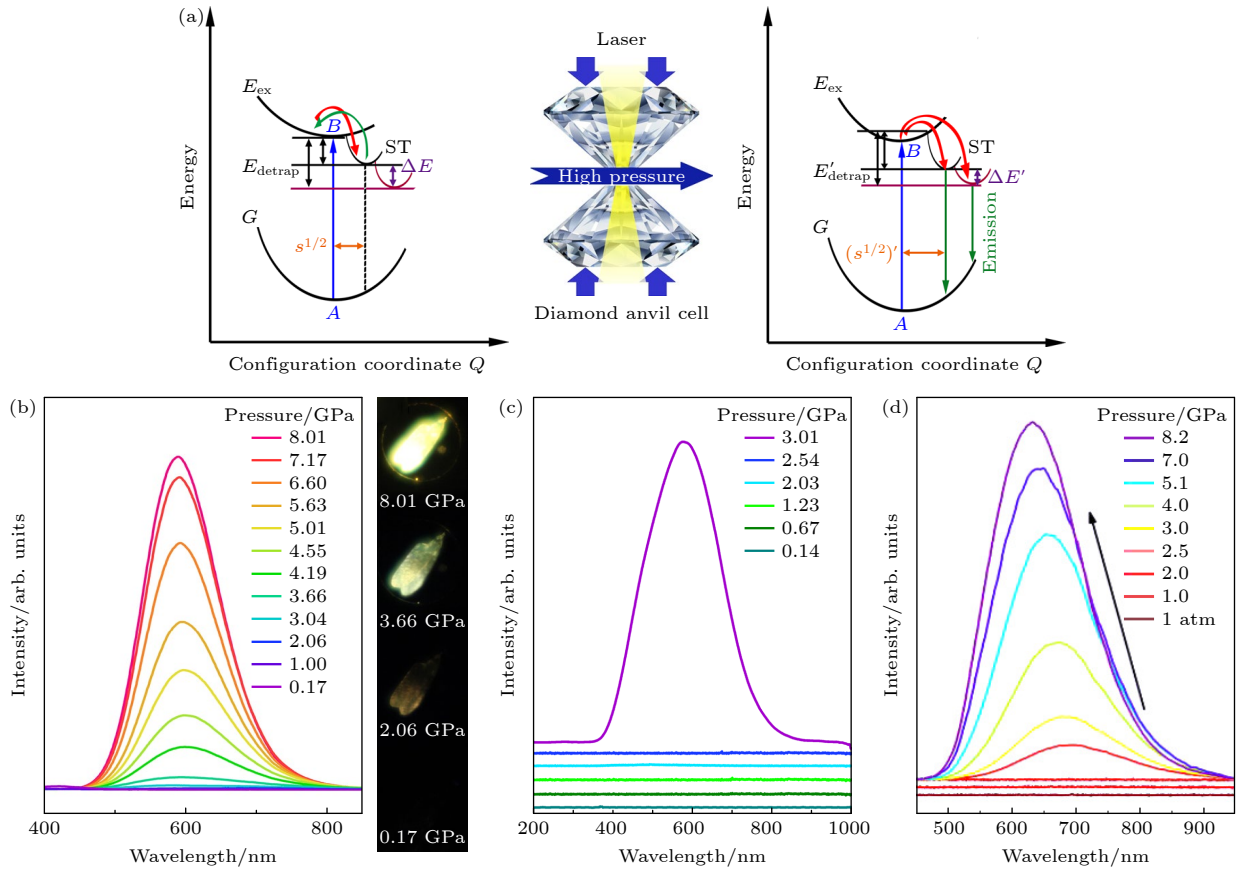


图 5 (a) $C_4N_2H_{14}SnBr_4$ 在常压和高压下的构型坐标模型; (b) $C_4N_2H_{14}SnBr_4$ 的光致发光光谱随压力的变化^[33]; (c), (d) 分别为 Cs_4PbBr_6 纳米晶^[61] 和 $(BA)_4AgBiBr_8$ ^[34] 的光致发光光谱随压力的变化

Fig. 5. (a) Configuration coordinate models for the $C_4N_2H_{14}SnBr_4$ at ambient pressure and high pressure; (b) pressure-dependence of PL spectra of $C_4N_2H_{14}SnBr_4$ ^[33]; (c), (d) pressure-dependence of PL spectra of Cs_4PbBr_6 Nano crystals^[61] and $(BA)_4AgBiBr_8$ ^[34], respectively.

双重调制表明, 压力能够同时作用于材料的增益介质性质和光学腔模特征, 在结构、能带与光场反馈的多重耦合作用下, 为实现动态可调谐的纳米激光器提供了新的物理途径. 如图 6(a) 所示, 在 ZnO 纳米线构成的法布里-珀罗微腔中, 压力不仅诱导自发辐射蓝移, 更使受激辐射发生更快速率的蓝移. 具体表现为在 0.43—6.31 GPa 范围内, 多个激光峰随压力增加持续蓝移, 且其位移速率超过对应的自发辐射峰, 导致纳米线中部 (自发辐射主导) 与两端 (受激辐射主导) 在荧光图像中呈现明显的颜色差异, 如图 6(b) 所示, 反映出腔模与增益谱在压力下的非同步演化^[62]. 如图 6(c), (d) 所示, GaN 在常压下的激光能量阈值约为 430 kW/cm^2 , 且该阈值随压力升高而逐渐增大. 除能量阈值的变化外, 压力还可实现约 30 nm 范围内的连续可逆激光波长调谐, 覆盖从 367—337 nm 的紫外波段. 随着压力的增大, 激光峰位置呈现出明显的蓝移趋势 (见图 6(e)), 其波长调谐分辨率可达亚纳米级.

这种调谐行为主要源于压力引起的带隙展宽, 其线性压力系数达 $6.09 \times 10^{-2} \text{ eV/GPa}$, 显著高于块体 GaN. 与此同时, 随着压力升高, 激光阈值也系统性增大, 这与环境介质折射率变化导致的模场限制减弱和端面反射率下降密切相关^[63]. 这些研究表明, 压力不仅通过改变材料的能带结构影响其吸收与自发辐射行为, 更能通过调控光学微腔的模场特性与增益介质的光学性质, 实现对纳米激光器激光波长与输出性能的精确控制.

总体而言, 在光学性质方面双态/多态转换在倍频、压致变色、压致发光和受激辐射转变中均可实现, 但相比来看, 在倍频和压致发光领域的研究中均已出现陡变型转变, 且开关比大 (从无到有), 是更接近于应用的实例. 从作用机制上看, 倍频材料中晶格的长程对称性 (中心对称性)、极性基团排列的有序性和局域配位对称性均对倍频的开/关和强度有决定性影响, 而压力下的研究对三者均已涵盖; 压致变色和压致发光性质的转变压力下的研究

则更关注配位多面体畸变和晶体场的变化, 及其对电子结构或原子轨道的影响; 压致受激辐射转变中, 在研究材料的电子结构的基础之上又加入了对光学微腔模场压力特性的探索. 随着对机理认识的加深与材料设计策略的拓展, 压力下光学性质的双态/多态转变材料有望成为发展新型光电功能材料的重要方向.

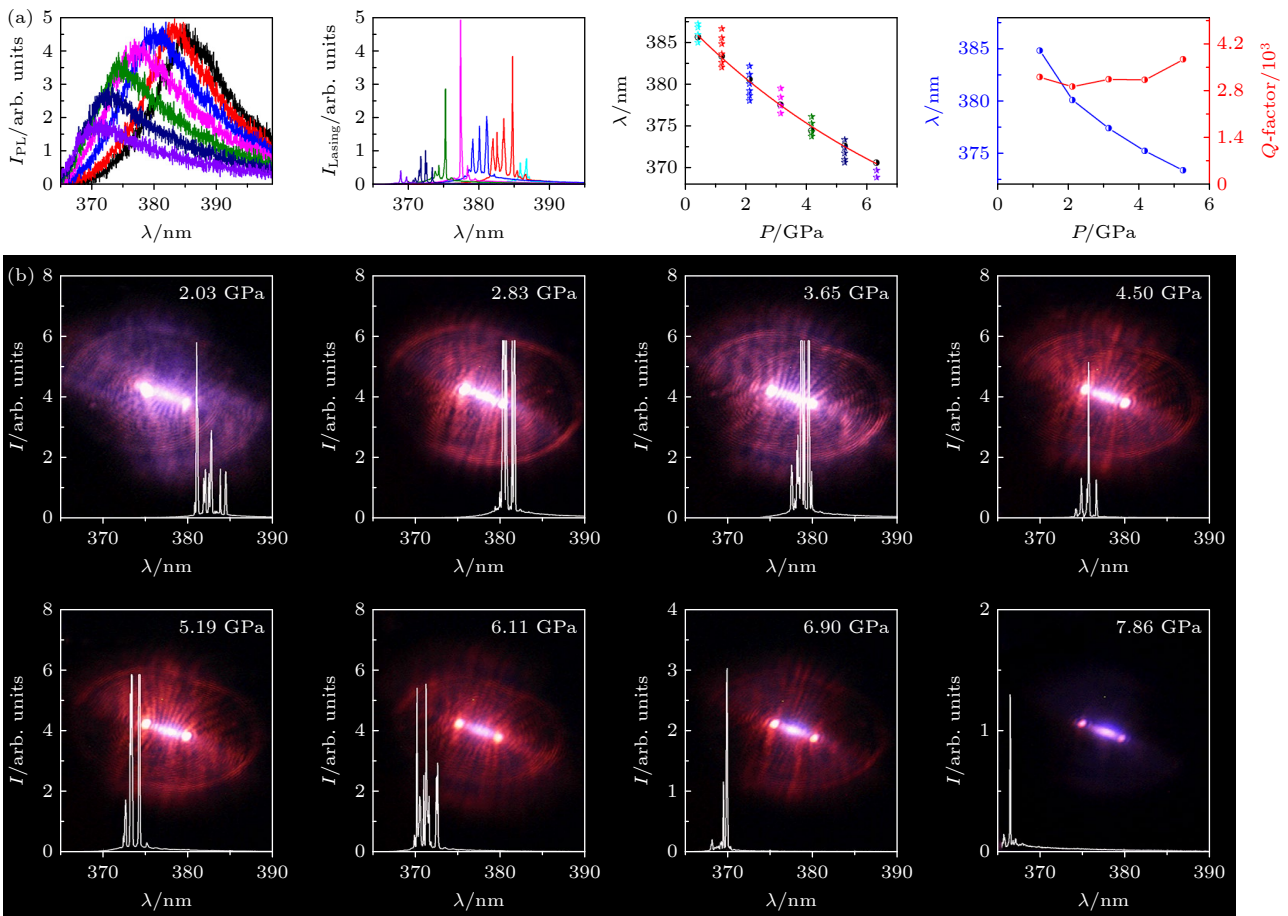
4 高压调控的电学性质双态转换

4.1 压致绝缘体-金属转变

在带隙型绝缘体中, 绝缘性源自价带与导带之间的有限带隙; 外加压力通过缩短原子间距、增强轨道重叠, 逐步增大带宽并使带隙收缩, 最终出现带隙闭合而引发半导体向金属 (或半金属) 转变^[69-71]. 典型例子包括层状过渡金属二硫化物 (TMDs): 例如 MoS₂ (以及 MoSe₂, WSe₂ 等)^[72-76], 在增压过程中层间相互作用增强导致价带与导带重叠, 实验与理论均报道其在 19—30 GPa 范围内经历半导体-金属转变. 黑磷表现出更丰富的压致电子相演化:

在低压下 (~1—2 GPa) 即可发生电子拓扑/半金属化的变化, 而在更高压 (~10 GPa) 发生的结构相变会导致显著的半导体-金属转变并最终出现超导相^[77]. 此外, 分子晶体 (如碘、氧等) 在高压下由于分子轨道强烈重叠与链/层状结构的形成, 也可被压致金属化: 例如固态碘在 16—21 GPa 区间出现结构重排并表现出金属性^[78-80], 而 O₂ 在更高压区间也被预测向分子金属相演化^[81]. 总体上, 这类由带隙闭合驱动的金属化过程通常较为连续, 表现为能隙随压力增大而逐渐缩小. 其微观机制源于压力对电子能带结构的直接调控: 压缩晶格可增强原子轨道重叠, 进而改变能带宽度与位置, 最终导致价带与导带发生重叠.

与带隙绝缘体不同, Mott 绝缘体的绝缘性主要源于强电子关联作用. 根据 Mott 理论, 体系是否为绝缘体取决于有效库仑排斥能 U_{eff} 与能带宽度 W 的竞争关系: 当 U_{eff}/W 较大时, 体系处于绝缘态; 而压力通过缩短原子间距显著增加轨道重叠, 使 W 增大, 从而降低 U_{eff}/W 的值, 触发绝缘体-金属转变. 在某些过渡金属氧化物中, 压致自旋



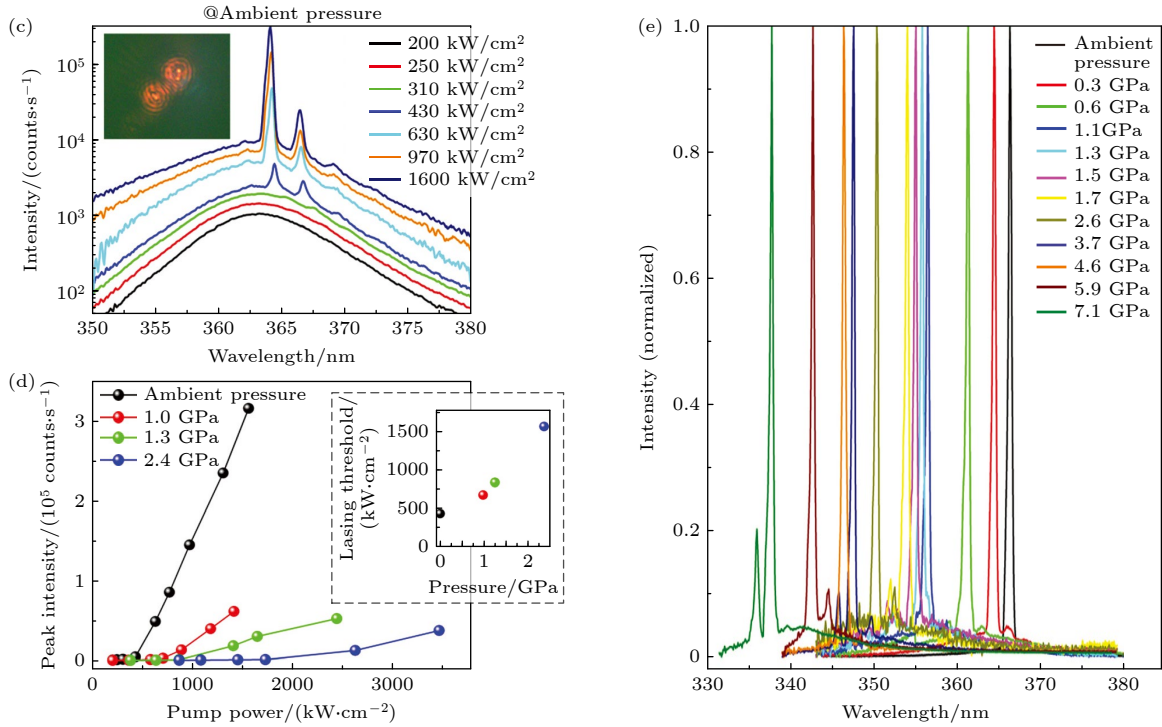


图 6 (a) 在不同压力下, 分别以低泵浦能量密度 (3.20 mJ/cm^2) 和高泵浦能量密度 (9.43 mJ/cm^2) 激发单根 ZnO 纳米线的光致发光光谱, 用以表征其自发辐射与受激辐射特性; (b) 通过荧光图像和光致发光谱表征不同压力下 ZnO 纳米线的激光行为^[62]; (c) 常压下单根 GaN 纳米线激光器的光致发光谱随泵浦激光强度的变化; (d) 单根 GaN 纳米线在常压、1 GPa、1.3 GPa 和 2.4 GPa 下测得的输出光强随泵浦功率的变化, 插图为根据 (d) 图结果总结的不同压力下该纳米线的激光阈值变化; (e) 单根 GaN 纳米线在不同压力下的激光光谱, 展现约 30 nm 的波长调谐范围, 为便于比较, 所有光谱均进行归一化处理^[63]

Fig. 6. (a) Spontaneous and stimulated emissions of a single ZnO nanowire are characterized with PL spectrum excited at low pump fluence of 3.20 mJ/cm^2 and high pump fluence of 9.43 mJ/cm^2 under pressure; (b) the lasing behavior of ZnO nanowire is characterized with fluorescence image and PL spectrum under increment pressure^[62]; (c) PL spectra versus pump laser intensity of a single GaN nanowire laser at ambient pressure; (d) light-out versus pump power curves measured from the single GaN NW at pressures of ambient, 1 GPa, 1.3 GPa, 2.4 GPa, where the inset is the summary of the NW's lasing thresholds at the different pressures from panel (d); (e) the lasing spectra of a single GaN nanowire at different pressures showing $\sim 30 \text{ nm}$ wavelength tuning, where the spectra are normalized to the same amplitude for better comparison^[63].

交叉进一步加速了这一过程. 例如, 对于含有 Fe^{3+} 或 Mn^{2+} (d^5) 的体系, 高压诱导的高自旋-低自旋转变会显著改变 U_{eff} . 理论上:

$$U_{\text{eff}}^{\text{LS}}(d^5) - U_{\text{eff}}^{\text{HS}}(d^5) = \Delta_{\text{cf}} - 5J_{\text{H}},$$

其中, Δ_{cf} 为晶体场分裂能, J_{H} 为 Hund 耦合能^[24]. 由于 Δ_{cf} 约为 2 eV, 而 J_{H} 在 0.8—0.9 eV, 高自旋态到低自旋态转变能够明显降低 U_{eff} 的值, 从而促进金属化. 这一机制在多种经典体系中得到实验证实, 例如, Fe_2O_3 在高压下的绝缘-金属转变伴随 Fe^{3+} 的自旋交叉^[82,83]; 类似现象也出现在 MnO ^[84], FeBO_3 , $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 稀土铁氧体 $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Lu}$) 以及 BiFeO_3 等体系中^[85]. 这些研究表明, 压力通过同时调控电子关联与自旋态, 可以在 Mott 绝缘体中触发突变式的绝缘-金属转变, 展现出电子-自旋-晶格间的强耦合特征.

总体而言, 压致绝缘体-金属转变可以分为两类: 一类是连续的带隙闭合过程, 另一类则是突变式的 Mott 转变. 前者强调压力对能带结构的直接调控作用, 而后者则体现了压力对电子关联与晶格耦合的深刻影响. 这些经典体系的研究不仅揭示了压力在调控电子态方面的独特优势, 也为探索新型量子材料和非常规输运现象提供了重要的物理基础.

4.2 压致半导体 n-p 转换

在半导体物理学中, n 型与 p 型半导体是构建现代电子器件的基石. p 型半导体以空穴为主要载流子, 通常通过掺入受主杂质实现; 而 n 型半导体则以电子为多数载流子, 由施主杂质掺杂形成, 实现 n 型与 p 型导电类型的有效调控是追求功能化器件的核心目标之一. 利用压力对材料能带结构和载流子浓度进行原位、可逆的调控, 为实现纯净、

动态的压致 n-p 转换提供了崭新的途径. 这种转换能力对于开发新型压敏传感器、可重构电子元件乃至高性能 p-n 结都具有重要意义 [86].

早期对稀土金属与部分过渡金属单质 [87–91], 以及 ZnX, CdX, HgX [92–102] 等 II-VI 化合物, AlP, AlAs, GaAs, InAs, InSb [93,103] 等 III-V 型化合物在压力下的结构以及热电性能的演化, 为理解压致 n-p 转换提供了重要线索. 在这些工作中, Seebeck 系数表示单位温差下产生的电压大小, 其正负符号与载流子类型直接相关, 成为表征 n-p 转换的关键物理量. 研究表明, 部分材料如 Ge, Sc, Mn, Sn 等单质 [91,104], 以及 p-PbSe, p-PbS [101], PbTe [105–107], ZnTe [94] 等, 在加压过程中均表现出 Seebeck 系数的符号翻转, 证实了 n-p 转换的发生. 一个关键现象在于, 尽管绝大多数 II-VI 与 III-V 族化合物在高压下遵循相似

的结构相变序列 [93,97,99] (如闪锌矿→NaCl→β-Sn/*Cmcm* 相), 但 n-p 转换仅在其中部分体系中出现. 这表明导电类型的转变并非结构相变的直接结果, 其根本机理在于压力对材料电子结构的深层调控, 即通过改变能带相对位置及载流子有效质量, 从而调节电子与空穴的相对浓度. 这一过程与金属离子的轨道特性密切相关, 凸显了压致 n-p 转换的电子起源. 随着压致 n-p 转换现象在热电材料中被陆续揭示, 其研究范畴已逐步扩展至更多材料体系, 展现出丰富的调控维度和机理多样性, 如表 1 所列 [39,40,87,91,94,97,101,103–105,107–114]. 例如, 在 Si:Ge 合金中, n-p 转换的压力阈值可通过组分进行连续调节, 为应力调控型集成电路的设计提供了可能 [108]; 在 Ti₂O₃ 的金色 Th₂S₃ 型高压相中, 压力诱发了不同 Ti 位点间的电荷转移与价态重构, 从而驱动了导

表 1 压力驱动的双态转换材料汇总, 包括单质、II-VI 型、III-V 型化合物等

Table 1. Summary table of pressure-induced n-p switching, including elements, II-VI compounds, III-V compounds, etc.

材料名称	载流子切换类型	是否可重复/可逆	是否结构相变驱动	表征手段	文献
Ge	n→p(≤20 GPa, 立方金刚石相→β-Sn相 维持 p 型; 减压后 Ge-III 为 n 型)	< 2 GPa 可逆; > 2 GPa 不可逆	否	塞贝克系数	[104]
Si:Ge	p ↔ n 切换 (0.3–0.6 GPa 可逆; 0.8–1.5 GPa 不可逆; > 2 GPa 转为近补偿态)	0.3–0.6 GPa 可逆; ≥ 0.8 GPa 不可逆	否	塞贝克系数	[108]
Sn	p→n(>9–11 GPa)	不可逆	<i>I</i> ₄₁ / <i>amd</i> 到 <i>I</i> ₄ / <i>mmm</i>	塞贝克系数	[91]
Sc	n→p(≈0 GPa: -8.4 μV/K; 加压至 17 GPa 稳定在 +4 μV/K)	可逆且可多次循环	否(保持 Sc-I 相)	塞贝克系数	[91]
α-Mn	n→p(>9–11 GPa)	不可逆	否(保持 α-Mn 相)	塞贝克系数	[91]
Pr/Nd/ Tb/Dy	n→p(<1 GPa)	Tb 可逆, 其他未知	否	塞贝克系数	[87]
PbS	p→n	—	否	塞贝克系数	[101,105,107]
PbSe	p↔n	—	否	塞贝克系数	[101,105,107]
PbTe	n→p	—	否	塞贝克系数	[105,107]
ZnTe	p↔n	可逆	—	塞贝克系数 霍尔效应	[94,110]
CdTe	n→p(≈4 GPa)	—	可能和从 HgS 到 NaCl 相的相变有关	塞贝克系数	[97]
InAs	n→p(≈10 GPa)	—	—	霍尔效应	[109]
GaSb	p→n→metal (分别在 ≈5 GPa, ≈7 GPa)	—	—	霍尔效应	[111]
CoSb	n→p(≈8 GPa)	—	否	霍尔效应测试	[103]
CuFeS ₂	n→p(≈8 GPa)	卸压可逆	<i>I</i> -4 ₂ <i>d</i> 到 <i>I</i> -4 的结构相变 以及自旋交叉	光电流测试 霍尔效应	[112]
CrTe/ Cr ₅ Te ₈	n→p	卸压可逆	否	光电流测试	[39]
CrSb ₂	n→p (≈12 GPa)	卸压不可逆, 但 加热后回到 n 型	<i>Pnmm</i> 到 <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	光电流测试	[40]
CrSe/ Cr ₂ Se ₃	n→p (≈5 GPa)	卸压可逆	否	光电流测试	[113]
BiI ₃	p→n (≈6 GPa)	卸压可逆	<i>R</i> -3 <i>m</i> 到 <i>Cmcm</i>	光电流测试 霍尔效应	[114]

电类型的转变^[115]; 在钙钛矿型 $\xi\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 中则观测到不可逆的 p-n 转换^[116]; 而层状硫属化合物 ZrSe_3 更展现出陡峭且高度可逆的压致 n-p 转换行为^[117]. 这些研究进展表明, 压致 n-p 转换已超越传统热电性能优化的范畴, 正发展成为理解压力对材料电子结构及载流子行为调控机制的一个重要前沿方向.

随着高压研究的深入, n-p 转换的表征手段也日趋多样化. 早期研究主要依赖 Seebeck 系数的符号变化进行推断, 随后发展为结合霍尔效应测量, 以获取更为直接和定量的载流子类型判据^[103,109-111,118-121]. 近年来, 高压原位技术的进步使得原位光电流测试成为识别载流子类型的有力工具, 通过光电流方向的变化可直接反映主导载流子的切换. 以 CuFeS_2 为例, 如图 7(a) 所示, 其在约 10 GPa 时发生结构相变并伴随显著体积塌缩, 晶格中的 Fe^{2+} 离子发生高自旋至低自旋的转变. 此时, 光电流方向发生翻转, 并与霍尔系数的变化相吻合, 清晰地表明该体系经历了一次由结构相变驱动的 n-p 转换^[112]. 类似地, CrSb_2 在加压至 12 GPa 左右发生了从 $Pnmm$ 到 $P2_1/c$ 的结构相变, 同时伴随着绝缘体金属相变以及 n 型到 p 型的导电类型切换现象^[40] (图 7(b)). 除结构相变驱动的 n-p 转换外, NiAs 型的 CrSe 和 Cr_2Se_3 ^[113] 在压力下均发生由电子相变驱动的可擦写的 n-p 转换. CrSe 和 Cr_2Se_3 分别在约 6 GPa 和 2 GPa 时发生载流子类型反转, 如图 7(c) 所示. 这种转换并非源于长程结构相变, 而是由压力诱导的电子拓扑转变 (Lifshitz 转变) 所主导. 随着压力增大, 晶格收缩导致费米能级附近的能带发生移动和交叠, 引起费米面拓扑结构的重构, 从而使主导载流子从电子变为空穴. 特别地, Cr_2Se_3 在极低压力下即发生转换, 表明其具有周期性空位的层状结构对压力尤为敏感, 物理压力在此起到了类似“化学压力”的作用, 通过调控电子结构实现了载流子类型的有效翻转. 总体而言, 高压原位光电流表征作为关键实验手段, 清晰地揭示了压力诱导 n-p 转换的两种主要路径: 一是由晶格失稳和自旋态转变主导的结构相变驱动型; 二是源于费米面拓扑重构的电子相变驱动型. 结构相变驱动的转换往往在临界压力点附近表现出陡变特征; 而电子相变驱动的转换则通常表现为缓变过程. 这种“陡变”与“缓变”的差异, 是由于前者源于晶格对称性的突变, 后者则来自电子能带的连续演化. 理解这一区别对于根据器件应用需求 (如开

关的锐利度或响应的平滑性) 选择合适的材料与调控策略具有重要意义. 这一认识不仅深化了对材料中序参量耦合的理解, 也为设计新型压控半导体器件提供了多元的物理基础.

5 压致自旋交叉

处于晶体场环境中的第一过渡系金属离子 ($3d^4\text{-}3d^7$) 往往存在高自旋 (high-spin state, HS) 与低自旋 (low-spin state, LS) 两种可能的基态. 这一现象的本质是晶体场理论中的关键竞争: 即电子成对能 (P) 与晶体场劈裂能 (Δ) 的相对大小. 前者促使电子分占轨道, 后者则驱使电子优先填入低能轨道. $3d^4\text{-}3d^7$ 组态恰好处于 P 与 Δ 大小相当的临界区间, 因此其自旋基态对配体环境极为敏感, 易受压力、温度等外场调控而发生自旋态转变. 如图 8(a) 所示, 当这两种构型的能量相差接近时, 外部刺激 (如温度、光照或压力) 即可诱导体系在高自旋与低自旋态之间发生可逆跃迁, 即所谓的自旋交叉 (spin crossover, SCO)^[122]. 这种双态特征使自旋交叉体系不仅在基础物理机制上极具吸引力, 也在信息存储、传感与开关器件等应用方向展现出潜力.

穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱是一种基于无反冲 γ 射线共振吸收效应的核探针技术, 其核心优势在于能够提供关于局域电子环境和化学状态的精确信息. 在过渡金属配合物和无机固体中, 穆斯堡尔谱尤其适用于含有 ^{57}Fe 同位素的体系, 是表征化合物中 Fe 的价态以及自旋态的有力手段. 早在 1980 年, Maltempo 等^[123] 便利用穆斯堡尔谱揭示了着色菌属氧化型细胞色素在不同 pH 条件和不同温度下的混合自旋态与高自旋态分布, 是该技术在自旋态研究中的典型应用. 随着原位实验技术的进步, 穆斯堡尔谱的应用已从常压下的自旋态表征逐渐拓展至高压研究领域. 该技术长期以来被广泛用于探测温度诱导的 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 以及 Co^{II} 的自旋交叉行为^[124-127]. 特别是高压原位穆斯堡尔谱, 已成为直接追踪含 Fe, Co 化合物在压力作用下价态与自旋态演化的关键手段. 如图 8(b)–(d) 所示, SrFeO_2 的高压穆斯堡尔谱结果清晰表明, 该体系中 Fe 离子在高压下发生了从高自旋至低自旋态的明显转变^[31], 充分体现了该方法在揭示压致自旋交叉微观机制方面的卓越能力.

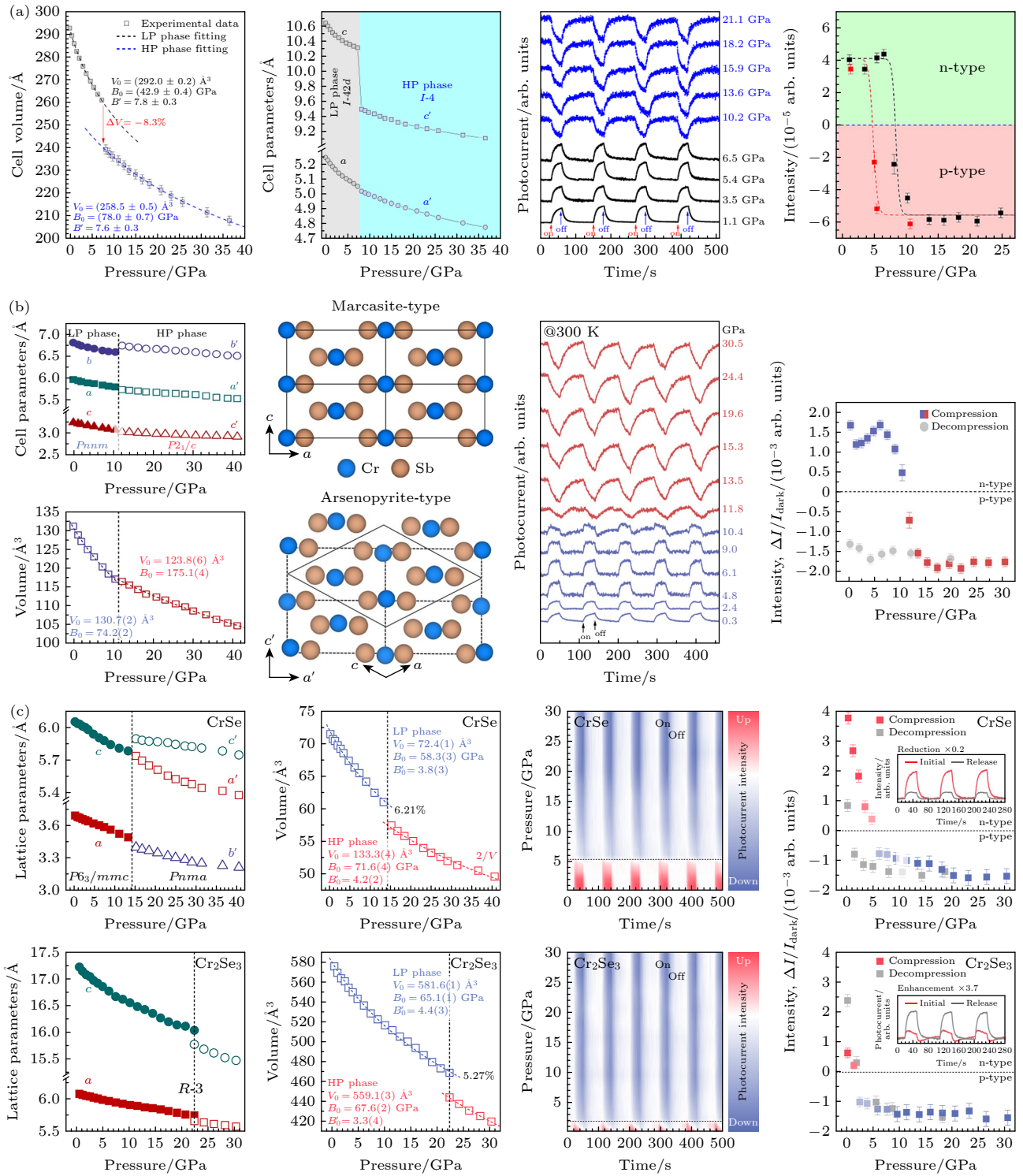


图 7 典型化合物中压力诱导的 n-p 型导电类型转换 (a) CuFeS_2 [112]; (b) CrSb_2 [40]; (c) CrSe 与 Cr_2Se_3 [113]; 图中分别展示了各化合物的结构参数随压力的演变、高压原位光电流响应以及 n-p 转换行为

Fig. 7. Pressure-induced n-p conductivity-type switching in selected compounds: (a) CuFeS_2 [112]; (b) CrSb_2 [40]; (c) $\text{CrSe}/\text{Cr}_2\text{Se}_3$ [113]. For each compound, the evolution of structural parameters under pressure, the corresponding high-pressure photocurrent response, and the switching behavior are presented.

随着同步辐射技术的发展, X 射线发射谱 (X-ray emission spectroscopy, XES) 逐渐成为研究高压下自旋态演化的重要手段. 与穆斯堡尔谱相比,

后者虽然在解析 Fe 和 Co 体系的价态与自旋态方面具有独特优势, 但受限于同位素和核探针条件, 其适用范围较窄. 而 XES 则能够覆盖更广泛的

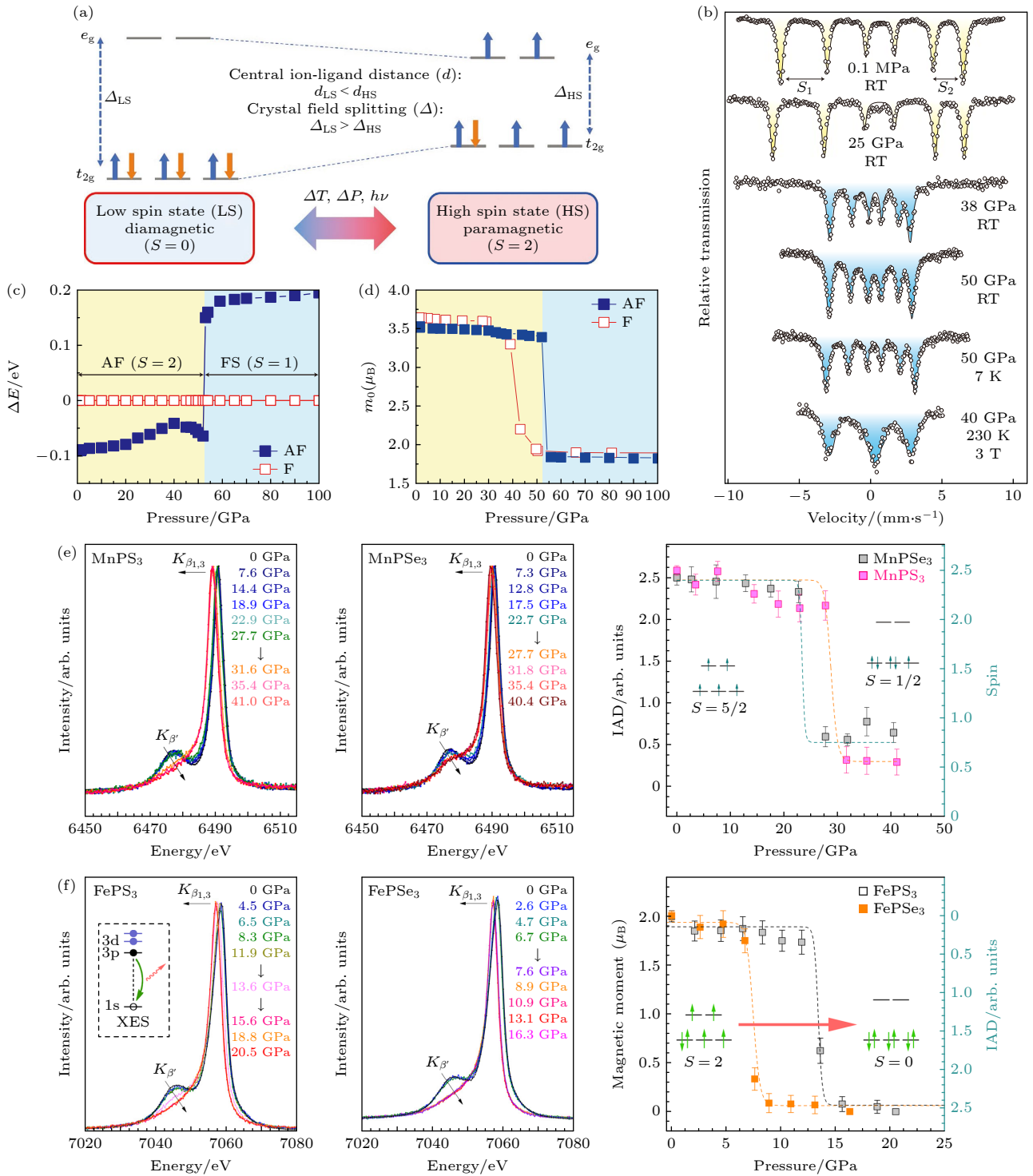


图 8 (a) 自旋交叉的基本原理示意图^[122]; (b) SrFeO_2 的典型高压 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱, 黄色谱线对应 $S=2$ 态, 蓝色谱线对应 $S=1$ 态; (c) 计算得到的 $S=2$ 反铁磁态与 $S=1$ 铁磁态之间的能量差 (ΔE); (d) $S=2$ 反铁磁态与 $S=1$ 铁磁态的自旋磁矩 (m_0) 随压力的变化^[31]; (e), (f) 分别为 MnPS/Se_3 与 FePS/Se_3 的压力响应型自旋交叉现象^[41,42]

Fig. 8. (a) General principles of SCO^[122]. (b) Typical high-pressure ^{57}Fe Mössbauer spectra obtained from SrFeO_2 . The yellow spectra correspond to the $S=2$ state, and the blue to the $S=1$ state. (c) Calculated energy difference (ΔE) between the $S=2$ antiferromagnetic state and the $S=1$ ferromagnetic state. (d) Calculated spin moment (m_0) for the $S=2$ antiferromagnetic state and the $S=1$ ferromagnetic state^[31]. (e) and (f) Pressure-responsive spin-crossover in MnPS/Se_3 and FePS/Se_3 , respectively^[41,42].

3d 过渡金属离子, 不仅可以用于 Fe 和 Co, 还可以有效表征 Mn 与 Cr 的自旋态. 其灵敏性源于 $K\beta$

发射谱的特征结构: 其中 $K\beta_{1,3}$ 主峰来自 $3p \rightarrow 1s$ 跃迁, 是谱线的主要组成部分; 而 $K\beta'$ 卫星峰则

由 3p-3d 交换作用产生, 其位置和强度与 3d 电子数和自旋态密切相关, 因此能够作为区分 HS 与 LS 的直接判据. 最早的典型工作可追溯到 1999 年对 FeS 的研究. 在高压原位 XES 测量中发现, 随着压力的升高, Fe 的 $K\beta'$ 卫星峰强度在约 7 GPa 附近突然迅速减弱, 并在更高压力下保持稳定, 这一突变行为清晰地标志着 Fe^{2+} 离子在临界压力点由高自旋态转变为低自旋态 [29]. 这一结果不仅首次直观展示了压致自旋交叉的电子结构特征, 也奠定了 XES 在原位高压自旋态研究中的方法学基础.

目前, 自旋交叉研究主要集中在 Fe 配合物体系, 其中大量工作已经系统揭示了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 配位环境中 SCO 发生的规律性 [31,122,128,129]. 相比之下, 在无机固体中报道的自旋交叉现象则相对有限, 多见于地学相关的地幔矿物研究, 如 (Mg, Fe)O, (Mg, Fe)SiO₃ 等体系 [32,130–132], 以及强关联的过渡金属氧化物如 MnO, FeO, CoO [84]. 2016 年, Mn 基硫族化合物 MnS 和 MnSe 中复现了曾在 FeS 中观察到的自旋交叉 [30], 它们在从 NaCl 型向 MnP 型结构相变的过程中出现剧烈的晶格塌缩 (体积收缩超过 20%), 伴随 Mn^{2+} 离子由 HS ($S = 5/2$) 到 LS ($S = 1/2$) 态突变. XES 与结构分析结果共同揭示了这一过程中的轨道重排和 Mn-Mn 金属键的形成, 体现出晶格塌缩与自旋交叉的紧密耦合. 类似地, CrSe 和 Cr₂Se₃ 也表现出类似的压致自旋交叉 [113]. XES 光谱显示, Cr^{2+} 在低压下具有清晰的 $K\beta'$ 卫星峰, 对应高自旋态 ($S = 2$), 而在约 15 GPa 附近随 NiAs → MnP 结构相变的发生, $K\beta'$ 峰逐渐消失, $K\beta_{1,3}$ 主峰向低能移动, 表明 Cr^{2+} 转变为 LS ($S = 1$) 态. 体系同样出现了显著的体积塌缩, 进一步印证了自旋态转变对晶格稳定性的深刻影响.

在二维层状体系中, MnPS₃ 和 MnPSe₃ [41] 被认为是典型的类海森伯反铁磁体, 其磁性 Mn^{2+} 离子在接近完美的蜂窝晶格上排列, 层间主要通过较弱的范德瓦耳斯相互作用联结. 与三维硫属化合物相比, 这类低维蜂窝体系为研究自旋交叉提供了新的物理平台. 近年来的高压 XES 与 XRD 以及输运测试表明, MnPS₃ 与 MnPSe₃ 在常压下均为高自旋 ($S = 5/2$) 基态, 其 $K\beta'$ 卫星峰清晰可见; 而当压力分别超过约 31.6 GPa 与 27.7 GPa 时, $K\beta'$ 峰强度骤降, $K\beta_{1,3}$ 主峰向低能侧移动, 对应 Mn^{2+} 自旋态从 HS 急剧转变为 LS ($S = 1/2$), 如图 8(e) 所示. 类似地, 如图 8(f) 所示, 在同结构的铁基蜂

窝体系 FePS₃ 和 FePSe₃ 中也观察到了压力驱动的自旋态重构行为 [42]. 在常压下, Fe^{2+} 离子处于 HS ($S = 2$) 态, $K\beta'$ 卫星峰明显; 随着压力升高, 体系的晶格畸变逐渐增强, Fe^{2+} 的晶体场分裂显著增大, 从而降低了有效库仑排斥并诱导自旋态塌缩. 当压力超过临界值时, XES 测试清晰揭示了 $K\beta'$ 峰强度减弱并最终消失, 同时 $K\beta_{1,3}$ 主峰向低能侧移动, 对应于 Fe^{2+} 自旋态由 HS 急剧转变为 LS. 值得注意的是, 这种自旋塌缩行为表现出突变性而非渐进性, 区别于以往多数压致 SCO 的逐渐演化过程. 这种陡峭的转变被归因于二维蜂窝格局的协同作用: 在受限的晶格中, 局域自旋倾向以更强的集体性方式响应压力, 从而导致异常剧烈的自旋交叉转变.

6 总结与展望

本文综述了近年来在高压条件下材料体系中出现的多种典型双态转换现象, 涵盖光学、电学以及电子自旋等自由度的显著响应. 通过对压致倍频开关、压致变色与压致发光、绝缘体-金属相变、半导体 n-p 转换及自旋交叉等现象的系统总结, 可以看出高压作为一种独特而“干净”的外场手段, 能够在不引入化学杂质的情况下显著调控材料的局域结构、能带和电子关联效应, 从而诱导出一系列可逆、可擦写的双态转换行为. 这些成果不仅深化了对材料构效关系的理解, 也为信息存储、光电器件乃至量子材料的设计提供了新思路.

尽管该领域已取得了诸多进展, 但研究仍面临着挑战与发展机遇. 从表征手段来看, 目前研究已逐步形成多维度的实验体系, 例如利用高压原位二次谐波产生、光致发光/压致发光光谱以及光电流测试来追踪对称性与带隙演化, 结合电阻、塞贝克系数和霍尔效应测量揭示输运性质变化, 并借助穆斯堡尔谱、X 射线发射谱、X 射线吸收谱以及 X 射线磁圆二色性等探测手段解析过渡金属离子的自旋态转变与轨道占据变化. 同时, 高压原位 X 射线衍射、拉曼和红外光谱为构效关系的理解提供了关键的晶体结构和局域结构信息. 然而, 现有技术仍存在不足, 高压下手性相关性质 (如手性转换和手性光学响应) 的原位探测手段尚未完善, 自旋和磁性研究也依赖有限的谱学工具, 缺乏高分辨率和多模态耦合的实验方案.

另一方面, 器件化探索仍是当前高压诱导双态转换研究亟需突破的核心瓶颈, 其挑战主要源于“高压环境”与“实用条件”之间的显著鸿沟. 目前, 大多数双态转换现象依赖于 GPa 量级以上的超高压环境, 难以直接应用于可集成器件. 为此, 可通过“化学压力”(如离子掺杂、晶格取代)、“应变工程”(如在柔性衬底上施加预应力)以及“低维化设计”(如利用二维材料层间耦合)等策略, 在分子或晶格尺度构建等效内应力, 从而实现高压效应的低压化乃至常压化“锁定”.

在技术层面, 传统的金刚石对顶砧虽能提供极高静水压, 但其样品腔体尺寸微小、加载过程不可循环, 且与常规微纳器件加工工艺存在显著不兼容性, 限制了其在功能器件方向的拓展. 近年来, 随着微型金刚石对顶砧 (micro-DAC)、微机电系统 (micro-electro-mechanical systems, MEMS) 压电加载装置以及片上应力调控技术的发展, 压力加载的空间分辨率已由毫米级显著提升至亚微米级, 为高密度信息写入和可寻址器件构筑奠定了实验基础. 值得注意的是, 若将压力诱导的双态转换视作信息载体, 其空间分辨率成为决定器件化可行性的关键参数之一. 相比光、电、磁等外场可通过局域化电极或光斑实现微米乃至亚微米级寻址, 压力调控长期受限于应力场的空间分布及加载方式. 然而, 最新的微纳加载手段结合原位光谱与电学探测技术, 已能在同一压力腔中实现单一微晶或薄膜区域的分区激发与读取, 展现出构筑可寻址、可循环压控信息元件的潜力.

综上所述, 未来的研究方向可概括为“低压化实现-微纳化加载-信息化应用”3 条主线: 通过在材料层面构建稳定的等效内应力, 实现高压效应的常压复现; 在器件层面发展微纳尺度、可控且可循环的压力加载方式; 并在应用层面探索压控双态材料在非易失信息存储、可重构光电阵列及多值逻辑计算等方向的集成化与实用化. 这些进展将进一步推动高压科学由基础研究向工程应用的跨界融合.

参考文献

- [1] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [2] Burr G W, Breitwisch M J, Franceschini M, Garetto D, Gopalakrishnan K, Jackson B, Kurdi B, Lam C, Lastras L A, Padilla A, Rajendran B, Raoux S, Shenoy R S 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 223
- [3] Nakayama M 2017 *IEEE International Memory Workshop Monterey, CA, USA, May 14–17, 2017* p1
- [4] Nilges T, Lange S, Bawohl M, Deckwart J M, Janssen M, Wiemhöfer H D, Decourt R, Chevalier B, Vannahme J, Eckert H, Wehrich R 2009 *Nat. Mater.* **8** 101
- [5] Guin S N, Pan J, Bhowmik A, Sanyal D, Waghmare U V, Biswas K 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12712
- [6] Dutta M, Sanyal D, Biswas K 2018 *Inorg. Chem.* **57** 7481
- [7] Xiao C, Qin X M, Zhang J, An R, Xu J, Li K, Cao B X, Yang J L, Ye B J, Xie Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18460
- [8] Shi Y X, Assoud A, Sankar C R, Kleinke H 2017 *Chem. Mater.* **29** 9565
- [9] Roy P, Waghmare V, Tanwar K, Maiti T 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 5818
- [10] Roy P, Maiti T 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 065104
- [11] Zhang Y, Zhang W, Li S H, Ye Q, Cai H L, Deng F, Xiong R G, Huang S D 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11044
- [12] Ye H Y, Tang Y Y, Li P F, Liao W Q, Gao J X, Hua X N, Cai H, Shi P P, You Y M, Xiong R G 2018 *Science* **361** 151
- [13] Cai H L, Zhang W, Ge J Z, Zhang Y, Awaga K, Nakamura T, Xiong R G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 147601
- [14] Pan C Y, Yang X R, Xiong L, Lu Z W, Zhen B Y, Sui X, Deng X B, Chen L, Wu L M 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 6423
- [15] Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake S 2014 *Chem. Rev.* **114** 12174
- [16] Katsonis N, Kudernac T, Walko M, Van Der Molen S J, Van Wees B J, Feringa B L 2006 *Adv. Mater.* **18** 1397
- [17] Ohkoshi S I, Imoto K, Tsunobuchi Y, Takano S, Tokoro H 2011 *Nat. Chem.* **3** 564
- [18] He R Q, Zeng Y Y, Leng H J, Wang R J, Peng F, Liang H, Fang L M 2025 *Chin. J. High Press. Phys.* **39** 090202 (in Chinese) [何瑞琦, 曾莹莹, 冷浩杰, 王润基, 彭放, 梁浩, 房雷鸣 2025 高压物理学报 **39** 090202]
- [19] Tian R F, Ye P D, Chen Y X, Jin M L, Li X 2024 *Chin. J. High Press. Phys.* **38** 050104 (in Chinese) [田瑞丰, 叶鹏达, 陈宇翔, 金美玲, 李翔 2024 高压物理学报 **38** 050104]
- [20] Liu Y J, He D W, Wang P, Tang M J, Xu C, Wang W D, Liu J, Liu G D, Kou Z L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 038103 (in Chinese) [刘银娟, 贺端威, 王培, 唐明君, 许超, 王文丹, 刘进, 刘国端, 寇自力 2017 物理学报 **66** 038103]
- [21] Duan D F, Ma Y B, Shao Z J, Xie H, Huang X L, Liu B B, Cui T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036102 (in Chinese) [段德芳, 马艳斌, 邵子霖, 谢慧, 黄晓丽, 刘冰冰, 崔田 2017 物理学报 **66** 036102]
- [22] Cheng J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037401 (in Chinese) [程金光 2017 物理学报 **66** 037401]
- [23] Zhang K X, Guo J N, Wang Y L, Wu X Y, Huang X L, Cui T 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 110704
- [24] Mao H G, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang L 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [25] Zhao L, Wu N N, Chen H X, Li M Z, Liang X B 2025 *Chin. J. High Press. Phys.* **39** 090203 (in Chinese) [赵亮, 吴楠楠, 陈慧轩, 李明哲, 梁晓波 2025 高压物理学报 **39** 090203]
- [26] Xu T C, Deng Y H, Hong C, Huang H J, Xu F 2025 *Chin. J. High Press. Phys.* **39** 031101 (in Chinese) [徐天成, 邓袁昊, 洪晨, 黄海军, 徐丰 2025 高压物理学报 **39** 031101]
- [27] Li X D, Li H, Li P S 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 036203 (in Chinese) [李晓东, 李晖, 李鹏善 2017 物理学报 **66** 036203]
- [28] Huang X L, Wang X, Liu M K, Liang Y F, Liu B B, Cui T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037403 (in Chinese) [黄晓丽, 王鑫, 刘明坤, 梁永福, 刘冰冰, 崔田 2017 物理学报 **66** 037403]
- [29] Rueff J P, Kao C C, Struzhkin V V, Badro J, Shu J, Hemley R J, Mao H K 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3284

- [30] Wang Y G, Bai L G, Wen T, Yang L X, Gou H Y, Xiao Y M, Chow P, Pravica M, Yang W G, Zhao Y S 2016 *Angew. Chem.* **128** 10506
- [31] Kawakami T, Tsujimoto Y, Kageyama H, Chen X Q, Fu C L, Tassel C, Kitada A, Suto S, Hirama K, Sekiya Y, Makino Y, Okada T, Yagi T, Hayashi N, Yoshimura K, Nasu S, Podlouncky R, Takano M 2009 *Nat. Chem.* **1** 371
- [32] Lin J F, Vankó G, Jacobsen S D, Iota V, Struzhkin V V, Prakapenka V B, Kuznetsov A, Yoo C S 2007 *Science* **317** 1740
- [33] Shi Y, Ma Z W, Zhao D L, Chen Y P, Cao Y, Wang K, Xiao G J, Zou B 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 6504
- [34] Fang Y Y, Zhang L, Wu L Y, Yan J J, Lin Y, Wang K, Mao W L, Zou B 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 15249
- [35] Jiang D Q, Jiang X X, Zhang X, Li C, Liu K, Ma Y Y, Cheng H M, Pei T Y, Wen T, Lin Z S, Li F F, Wang Y G 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 23508
- [36] Naumov P G, Baskakov A O, Starchikov S S, Lyubutin I S, Ogarkova Y L, Lyubutina M V, Barkalov O I, Medvedev S A 2020 *JETP Lett.* **111** 456
- [37] Wu Z, Wang Y X, Dou Y J, Zhou L, Zhu J 2023 *Nano Res. Energy* **2** e9120080
- [38] Li S J, Dong Q, Feng J, Wang Y J, Hou M Q, Deng W, Susilo R A, Li N N, Dong H L, Wan S, Gao C X, Chen B 2021 *Inorg. Chem.* **60** 7857
- [39] Li C, Liu K, Jin C, Jiang D Q, Jiang Z M, Wen T, Yue B B, Wang Y G 2022 *Inorg. Chem.* **61** 11923
- [40] Li C, Liu K, Peng S, Feng Q, Jiang D Q, Wen T, Xiao H, Yue B B, Wang Y G 2023 *Chem. Mater.* **35** 1449
- [41] Wang Y G, Zhou Z Y, Wen T, Zhou Y N, Li N N, Han F, Xiao Y M, Chow P, Sun J L, Pravica M, Cornelius A L, Yang W G, Zhao Y S 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15751
- [42] Wang Y G, Ying J J, Zhou Z Y, Sun J L, Wen T, Zhou Y N, Li N N, Zhang Q, Han F, Xiao Y M, Chow P, Yang W G, Struzhkin V V, Zhao Y S, Mao H K 2018 *Nat. Commun.* **9** 1914
- [43] Jiang D Q, Song H M, Wen T, Jiang Z M, Li C, Liu K, Yang W G, Huang H W, Wang Y G 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202116656
- [44] Hao M N, Chen X, Ying T P, Chai C C, Lu J L, Li Q, Liu Z L, Yang M Z, Wang J J, Sun R J, Jia D H, Wang X Y, Gou H Y, Guo J G, Jin S F, Chen X L 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 11465
- [45] Franken P A, Hill A E, Peters C W, Weinreich G 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 118
- [46] Chen J, Hu C L, Kong F, Mao J G 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 2775
- [47] Li Y, Yang G, Dreger Z A, White J O, Drickamer H G 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 5963
- [48] Bayarjargal L, Winkler B 2014 *Z. Kristallogr.* **229** 92
- [49] Qu J, Wang Y M, Li Z Y, Li M T, Pei T Y, Li N N, Jiang D Q, Yang B, Li B, Ye M Y, Zhu P W, Wang Y G, Liu G, Wang X, Yang W G 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 6717
- [50] Bu K J, Fu T H, Du Z W, Feng X, Wang D, Li Z Y, Guo S H, Sun Z D, Luo H, Liu G, Ding Y, Zhai T Y, Li Q, Lü X J 2023 *Chem. Mater.* **35** 242
- [51] Jiang D Q, Jiang Z M, Song H M, Wang P, Luo H, Li C, Liu K, Wen T, Yang W G, Zhao Y S, Wang Y G 2021 *Chem. Mater.* **33** 2929
- [52] Ye L T, Zhou W J, Huang D J, Jiang X, Guo Q B, Cao X Y, Yan S H, Wang X Y, Jia D H, Jiang D Q, Wang Y G, Wu X Q, Zhang X, Li Y, Lei H C, Gou H Y, Huang B 2023 *Nat. Commun.* **14** 5911
- [53] Xie Z K, Luo R, Ying T P, Gao Y R, Song B Q, Yu T X, Chen X, Hao M N, Chai C C, Yan J S, Huang Z H, Chen Z G, Du L J, Zhu C Q, Guo J G, Chen X L 2024 *Nat. Chem.* **16** 1803
- [54] Zou B Y, Han Y X, Yang Z H, Wang Q L, Wang G Y, Zhang G Z, Li Y W, Liu C L 2024 *APL Mater.* **12** 030601
- [55] Yu X H, Fang Y Y, Sun X N, Xie Y, Liu C L, Wang K, Xiao G J, Zou B 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202412756
- [56] Liu K, Li C, Jiang D Q, Ma Y Y, Wen T, Yue B B, Wang Y G 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 15833
- [57] Zhu Z K, Li Z Y, Kong L P, Liu G 2024 *Chin. J. High Press. Phys.* **38** 050101 (in Chinese) [朱智凯, 栗中杨, 孔令平, 刘罡 2024 高压物理学报 **38** 050101]
- [58] Liu S, Sun S S, Gan C K, Granados del Águila A, Fang Y N, Xing J, Thu Ha Do T, White T J, Li H G, Huang W, Xiong Q H 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav9445
- [59] Ma Y Y, Wen T, Liu K, Li C, Jiang D Q, Chen E, Pei T Y, Lin C L, Wang Y G 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 2379
- [60] Xu T G, Zhai C G, Liu Z Y, Yang X Y, Hu S H, Shang Y C, Yue L, Dong J J, Liu R, Li Q J, Yao M G, Liu B B 2025 *Nat. Commun.* **16** 3550
- [61] Ma Z W, Liu Z, Lu S Y, Wang L R, Feng X L, Yang D W, Wang K, Xiao G J, Zhang L J, Redfern S A T, Zou B 2018 *Nat. Commun.* **9** 4506
- [62] Yao X R, Li H Q, Li Z Q, Huang X P, Zhao Y S, Liu X X, Zhu P W, Liu B B, Cui T, Sun C, Bao Y J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 7523
- [63] Liu S, Li C Y, Figiel J J, Brueck S R J, Brener I, Wang G T 2015 *Nanoscale* **7** 9581
- [64] Gao X J, Wang Q, Zhang Y, Cui C L, Sui N, Chi X C, Zhang H Z, Zhou Q, Bao Y J, Wang Y H 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 11239
- [65] Yao X R, Li R Y, Zhang Z H, Wei X M, Gai X M, Zhu J M, Yu H Y, Wang X, Bao Y J 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **15** 12619
- [66] Yao X R, Yang F, Ma Y, Dong Y L, Chen L Q, Dong X J, Huo S Y, Wang X, Bao Y J 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 10987
- [67] Huang Y D, Yang L, Liu C, Liu X X, Liu J S, Huang X P, Zhu P W, Cui T, Sun C, Bao Y J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 610
- [68] Liu C, Li Z Q, Yang L, Yao X R, Li H Q, Liu X X, Zhao Y S, Zhu P W, Cui T, Sun C, Bao Y J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30221
- [69] Zeng Q R, Zhang Y J, Zhuang Y K, Yang L F, Wang Q M, Sun Y 2025 *Chin. Phys. B* **34** 096102
- [70] Yu Z H, Ye Y G, Yang P T, Wang Y M, Chen L C, Li C L, Yuan J, Liu Z Y, Shen Z W, Wang S J, Li M T, Chu C Y, Wang X, Li J, Wang L, Yang W G, Guo Y F 2025 *Chin. Phys. B* **34** 088102
- [71] Jiao Y Y, Liu Z Y, Wang N N, Wang B S, Sun J P, Cheng J G 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 057404
- [72] Zhao Z, Zhang H J, Yuan H T, Wang S B, Lin Y, Zeng Q S, Xu G, Liu Z X, Solanki G K, Patel K D, Cui Y, Hwang H Y, Mao W L 2015 *Nat. Commun.* **6** 7312
- [73] Wang X F, Chen X L, Zhou Y H, Park C, Chao A, Zhou Y, Zhang R R, Gu C C, Yang W G, Yang Z R 2017 *Sci. Rep.* **7** 46694
- [74] Chi Z H, Zhao X M, Zhang H D, Goncharov A F, Lobanov S S, Kagayama T, Sakata M, Chen X J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 036802
- [75] Nayak A P, Bhattacharyya S, Zhu J, Liu J, Wu X, Pandey T, Jin C Q, Singh A K, Akinwande D, Lin J F 2014 *Nat.*

- Commun.* **5** 3731
- [76] Nayak A P, Yuan Z, Cao B X, Liu J, Wu J J, Moran S T, Li T S, Akinwande D, Jin C Q, Lin J F 2015 *ACS Nano* **9** 9117
- [77] Xiang Z J, Ye G J, Shang C, Lei B, Wang N Z, Yang K S, Liu D Y, Meng F B, Luo X G, Zou L J, Sun Z, Zhang Y, Chen X H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 186403
- [78] Balchan A S, Drickamer H G 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 1948
- [79] Sakai N, Takemura K, Tsuji K 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 1811
- [80] Ishikawa T, Mukai K, Tanaka Y, Sakata M, Nakamoto Y, Matsuoka T, Shimizu K, Ohishi Y 2013 *High Pressure Res.* **33** 186
- [81] Desgreniers S, Vohra Y K, Ruoff A L 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 1117
- [82] Pasternak M P, Rozenberg G K, Machavariani G Y, Naaman O, Taylor R D, Jeanloz R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 663
- [83] Badro J, Fiquet G, Struzhkin V V, Somayazulu M, Mao H K, Shen G Y, Le Bihan T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 205504
- [84] Mattila A, Rueff J P, Badro J, VankóG, Shukla A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196404
- [85] Lyubutin I S, Ovchinnikov S G, Gavriluk A G, Struzhkin V V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 085125
- [86] Li C, Liu K, Yan H C, Zhang L, Jiang D Q, Wen T, Yue B B, Wang Y G 2024 *Adv. Mater.* **36** 2407922
- [87] Shchennikov V V, Morozova N V, Ovsyannikov S V 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112624
- [88] Singh A K, Ramani G 1978 *Rev. Sci. Instrum.* **49** 1324
- [89] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V, Manakov A Y 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 1168
- [90] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V, Bazhenov A V 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 2315
- [91] Morozova N V, Shchennikov V V, Ovsyannikov S V 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 225901
- [92] Goni A R, Syassen K 1998 *Semicond. Semimet.* **54** 247
- [93] Mujica A, Rubio A, Muñ Oz A, Needs R J 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 863
- [94] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V 2004 *Solid State Commun.* **132** 333
- [95] Ding J C, Liu C D, Xi L L, Xi J Y, Yang J 2021 *J. Materiomics* **7** 310
- [96] Saleem M, Ullah F, Qureshi M T, Abdel Hameed R S, Abdallah M, Farghaly O, Othman M, Atta A 2022 *J. Alloy. Compd.* **921** 166175
- [97] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V 2007 *Phys. Stat. Sol. (b)* **244** 437
- [98] Khan H U, Inam F, Karim A, Bhatti A S 2024 *J. Non. Cryst. Solids* **646** 123236
- [99] Shchennikov V V 2002 *Defect Diffus. Forum* **275** 208
- [100] Morozova N V, Korobeinikov I V, Kurochka K V, Ovsyannikov S V, 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 245902
- [101] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V 2003 *Solid State Commun.* **126** 373
- [102] Ohtani A, Seike T, Motobayashit M, Onodera A 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 627
- [103] Li M T, Zhang D J, Han J, Fang Y F, Li N N, Liu X Q, Wang B H, Yan L M, Chen F, Li Y L, Yang W G 2021 *Phys. Rev. B* **104** 054511
- [104] Korobeinikov I V, Morozova N V, Shchennikov V V, Ovsyannikov S V 2017 *Sci. Rep.* **7** 44220
- [105] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V, Derevskov A Y 2002 *Phys. Solid State* **44** 1762
- [106] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Popova S V, Derevskov A Y 2003 *Phys. Stat. Sol. (b)* **235** 521
- [107] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 122103
- [108] Ovsyannikov S V, Korobeinikov I V, Morozova N V, Misiuk A, Abrosimov N V, Shchennikov V V 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 062107
- [109] Gao Y, Gu Y S, Zhuang T, Tian L H, Gu G R, Piao H G, Wu B J, Han Y H 2025 *AIP Adv.* **15** 025316
- [110] Errandonea D, Segura A, Martínez-García D, Muñoz-San Jose V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 125203
- [111] Zhang G Z, Wu B J, Wang J, Zhang H W, Liu H, Zhang J K, Liu C L, Gu G R, Tian L H, Ma Y Z, Gao C X 2017 *Sci. Rep.* **7** 2656
- [112] Wen T, Wang Y G, Li N N, Zhang Q, Zhao Y S, Yang W G, Zhao Y S, Mao H K 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 505
- [113] Li C, Liu K, Jiang D Q, Wen T, Chen E, Ma Y Y, Yue B B, Chu S Q, Wang Y G 2023 *Chem. Mater.* **35** 4821
- [114] Yue L, Tian F Y, Liu R, Li Z L, Li R X, Li C Y, Li Y C, Yang D L, Li X D, Li Q J, Zhang L J, Liu B B 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwae419
- [115] Ovsyannikov S V, Wu X, Garbarino G, Núñez-Regueiro M, Shchennikov V V, Khmeleva J A, Karkin A E, Dubrovinskaja N, Dubrovinsky L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 184106
- [116] Ovsyannikov S V, Karkin A E, Morozova N V, Shchennikov V V, Bykova E, Abakumov A M, Tsirlin A A, Glazyrin K V, Dubrovinsky L 2014 *Adv. Mater.* **26** 8185
- [117] Morozova N V, Korobeinikov I V, Kurochka K V, Titov A N, Ovsyannikov S V 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14362
- [118] Zhang J K, Han Y H, Liu C L, Ren W B, Li Y, Wang Q L, Su N N, Li Y Q, Ma B H, Ma Y Z, Gao C X 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 20710
- [119] Daly M S, Lubczynski W, Warburton R J, Symons D M, Lakrimi M, Dalton K S H, Van Der Burgt M, Nicholas R J, Mason N J, Walker P J 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 453
- [120] Li Y Q, Gao Y, Han Y H, Liu C L, Peng G, Wang Q L, Ke F, Ma Y Z, Gao C X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 142103
- [121] Zhang J K, Liu C L, Zhang X, Ke F, Han Y H, Peng G, Ma Y Z, Gao C X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 082116
- [122] Romanini M, Wang Y X, Gürpınar K, et al. 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008076
- [123] Maltempo M M, Moss T H, Spertalian K 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2100
- [124] Grunert C M, Reiman S, Spiering H, Kitchen J A, Brooker S, Güttlich P 2008 *Angew. Chem.* **120** 3039
- [125] Bengtson A, Li J, Morgan D 2009 *Geophys. Res. Lett.* **36** L15301
- [126] Kuzmann E, Homonnay Z, Klencsár Z, Szalay R 2021 *Molecules* **26** 1062
- [127] Bhide V G, Rajoria D S, Rao G R, Rao C N R 1972 *Phys. Rev. B* **6** 1021
- [128] Real J A, Gaspar A B, Muñoz M C 2005 *Dalton Trans.* 2062
- [129] Güttlich P, Garcia Y, Goodwin H A 2000 *Chem. Soc. Rev.* **29** 419
- [130] Hembacher S, Giessibl F J, Mannhart J 2004 *Science* **305** 380
- [131] Lin J F, Struzhkin V V, Jacobsen S D, Hu M Y, Chow P, Kung J, Liu H Z, Mao H K, Hemley R J 2005 *Nature* **436** 377
- [132] Speziale S, Milner A, Lee V E, Clark S M, Pasternak M P, Jeanloz R 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 17918

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

Pressure-modulated bistable switching materials*

CHEN En¹⁾ WEN Ting^{1)†} LIN Chuanlong¹⁾ WANG Yonggang²⁾

¹⁾ (Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Advanced Waterproof Materials, School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 28 September 2025; revised manuscript received 28 October 2025)

Abstract

Bistable switching materials that enable reversible transitions between distinct stable states have emerged as a transformative platform for next-generation information technologies, optoelectronics, and quantum control. The application of high pressure acts as a powerful and precisely adjustable stimulus for manipulating crystal structures, electronic configurations, and crystal fields, thereby enabling the deterministic switching of various physical properties. This review systematically examines recent advances in pressure-induced bistable transitions, including nonlinear optical switching through symmetry breaking, luminescence and color transitions mediated by bandgap engineering, insulator-metal transitions driven by electronic correlation effects, semiconductor carrier-type inversion, and spin crossover phenomena. Through comprehensive analysis integrating *in situ* high-pressure characterization techniques such as synchrotron X-ray diffraction, vibrational spectroscopy, spatially resolved photoluminescence mapping, nonlinear optical microscopy, and transport measurements, we establish quantitative correlations between structural evolution, local coordination changes, and macroscopic switching responses. These multimodal investigations reveal fundamental mechanisms governing bistable transitions, particularly highlighting the critical roles of pressure-controlled symmetry breaking, coordination reconstruction, lone-pair stereochemical activity, and electronic correlation tuning. Notably, certain material systems exhibit extended multistate switching characteristics in complex energy environments, providing a promising pathway beyond traditional bistability for advanced applications in high-density data storage. However, practical implementation faces significant challenges including the relatively high switching pressures required, limited reversibility in some systems, and difficulties in device integration. To address the current challenges, we propose potential solutions such as the development of diamond anvil cell-integrated micro/nanoelectrodes, fiber-optic coupled on-chip high-pressure cells, and strategies to reduce switching pressures to practical ranges. This work provides fundamental insights into the mechanisms of pressure-driven state switching and outlines practical approaches to implementing devices and reconfigurable optoelectronic systems. The integration of advanced *in situ* characterization techniques with theoretical understanding offers a robust framework for both fundamental research and technological applications of bistable switching materials under pressure.

Keywords: high pressure, bistable switching, property modulation, structure-property relationship, spin crossover

DOI: [10.7498/aps.75.20251336](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251336)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251336](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251336)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2023YFA1608804) and the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22090041).

† Corresponding author. E-mail: ting.wen@hpstar.ac.cn

压力调控的双态转换材料

陈恩 温婷 林传龙 王永刚

Pressure-modulated bistable switching materials

CHEN En WEN Ting LIN Chuanlong WANG Yonggang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030801 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251336

CSTR: 32037.14.aps.75.20251336

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251336>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的光电性质调控

Pressure-modulated bandgap and optoelectronic properties in lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6

物理学报. 2025, 74(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250693>

高压调控过渡金属硫族化合物及异质结构的光电性质

Optoelectronic properties of high pressure regulated transition metal chalcogenides and their heterostructures

物理学报. 2025, 74(17): 176802 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250498>

高压下二维材料结构和光电性能研究进展

Recent progress of structures and photoelectric properties of two-dimensional materials under high pressure

物理学报. 2025, 74(20): 200701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251034>

高压下 HfS_2 的光电性质

Photoelectric properties of HfS_2 under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250893>

高压下三元半导体 $\text{Al}_4\text{In}_2\text{N}_6$ 结构、弹性及电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure, elasticity, and electronic properties of ternary semiconductor $\text{Al}_4\text{In}_2\text{N}_6$ under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250287>

三角晶格自旋液体候选材料 NaYbSe_2 在高压下的超导转变

Pressure-induced superconductivity in triangular lattice spin liquid candidate NaYbSe_2

物理学报. 2023, 72(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230730>