

Er³⁺掺杂Cs₃Cu₂Cl₅的高压荧光光谱研究

刘 畅, 蒲忠泽, 崔钧涵, 江俊儒*

辽宁科技大学理学院, 辽宁 鞍山

收稿日期: 2026年3月13日; 录用日期: 2026年4月15日; 发布日期: 2026年4月22日

摘 要

压致变色材料作为一种能够响应外界压力并改变其发光颜色的智能材料, 在压力传感、信息加密和防伪识别等领域展现出巨大的应用潜力。铜基卤化物钙钛矿(如Cs₃Cu₂X₅, X = Cl, Br, I)具有无毒、窄带宽发光、价带由Cu-3d轨道主导导致的强局域激子效应, 在小压力下即可产生明显的发光变化, 适用于可逆、多级分辨的压致变色响应。稀土离子掺杂是提升钙钛矿材料性能的核心改性手段。然而, 对于稀土离子掺杂与Cu(I)基钙钛矿之间的协同效应尚缺乏系统研究。本文以掺铒离子的Cs₃Cu₂Cl₅微晶材料(Cs₃Cu₂Cl₅: 50% Er³⁺)为研究对象, 结合金刚石对顶砧原位高压荧光光谱技术, 探究其在9 GPa下的光致发光演化规律。结果表明, Cs₃Cu₂Cl₅: 50% Er³⁺的光学行为呈两阶段演化特征, 在0~3 GPa压力范围内荧光峰强度逐渐减弱, 3~9 GPa范围内荧光峰强度反而增强。本文揭示了Cs₃Cu₂Cl₅: 50% Er³⁺在高压下的多中心发光竞争机制, 证实了稀土离子局域化4f-4f跃迁的本征压力稳定性, 为稀土掺杂卤化钙钛矿的高压研究和新型发光器件的设计提供了理论依据。

关键词

卤化物钙钛矿, 稀土离子掺杂, 高压, 光致发光, 自陷激子

High-Pressure Photoluminescence Study of Er³⁺-Doped Cs₃Cu₂Cl₅

Chang Liu, Zhongze Pu, Junhan Cui, Junru Jiang*

School of Science, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning

Received: March 13, 2026; accepted: April 15, 2026; published: April 22, 2026

Abstract

Piezoluminescent materials, as a class of smart materials capable of responding to external

*通讯作者。

pressure and changing their emission color, exhibit significant application potential in pressure sensing, information encryption, and anti-counterfeiting identification. Copper-based halide perovskites (such as $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) possess advantages including non-toxicity, narrow-band emission, and strong localized excitonic effects arising from valence bands dominated by Cu-3d orbitals, enabling noticeable luminescence variations even under low pressure and making them suitable for reversible and multi-level pressure-responsive chromic behavior. Rare-earth ion doping is a key modification strategy for enhancing the performance of perovskite materials. However, systematic investigations on the synergistic effects between rare-earth ion doping and Cu(I)-based perovskites remain limited. In this work, erbium-ion-doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$) were selected as the research system, and their pressure-dependent photoluminescence evolution up to 9 GPa was investigated through in-situ high-pressure fluorescence spectroscopy using a diamond anvil cell. The results demonstrate that $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ exhibits a two-stage evolution in optical behavior, where the fluorescence intensity gradually decreases within the pressure range of 0~3 GPa and subsequently increases within the range of 3~9 GPa. This study reveals the competitive multi-center luminescence mechanism of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ under high pressure and confirms the intrinsic pressure stability of localized 4f-4f transitions of rare-earth ions. These findings provide a theoretical basis for high-pressure investigations of rare-earth-doped halide perovskites and for the design of novel luminescent devices.

Keywords

Halide Perovskites, Rare-Earth Ion Doping, High Pressure, Photoluminescence, Self-Trapped Excitons

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

压致变色材料是一类在机械外力作用下,其发射光谱(包括峰位、强度、带宽)发生可逆或不可逆变化的智能光电功能材料。凭借独特的压力-光信号响应特性,这类材料在应力分布可视化传感、高密度信息存储、高端防伪技术及柔性电子器件等领域展现出广阔的应用前景[1]。近年来,随着功能材料领域研究的不断深入,开发兼具高灵敏度、宽色变范围、快速响应以及优异稳定性的压致变色材料,已成为材料科学领域的重要研究方向与前沿课题。

卤化物钙钛矿凭借优异的光电性能,如高光致发光量子产率(PLQY)、发射光谱可调以及简单的溶液制备工艺,受到学术界和工业界的广泛关注。然而,传统铅基卤化物钙钛矿存在重金属毒性,且对湿度、光照、热等环境因素稳定性较差,成为制约其商业化应用的关键瓶颈[2]。在此背景下,开发无毒、高稳定性的新型钙钛矿材料成为研究的重要方向。铜基卤化物钙钛矿(如 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)凭借独特的电子结构和光学特性,成为极具潜力的替代体系,与具有 $6s^2$ 孤对电子的 Pb^{2+} 不同, Cu^+ 为 $3d^{10}$ 满壳层构型,具有较弱的自旋-轨道耦合效应与更局域的价带顶,使其激子束缚能高达数百 meV [3]。这种强激子效应使得铜基卤化物钙钛矿在常压下即可表现出典型的宽谱自陷激子(self-trapped exciton, STE)发射。更重要的是,该类材料结构刚性较低,结构柔性较高,在微小外力作用下即可产生明显的晶格畸变和电子结构重构,进而表现出灵敏的压力响应发光行为,是构建高灵敏度压致变色材料的理想体系。

尽管铜基钙钛矿在压致变色领域展现出巨大应用潜力,但当前研究仍主要集中于对材料本征结构的调控,例如通过阴离子取代、A位或Cu位阳离子掺杂等策略调控其光电性能。稀土离子凭借其丰富的4f

电子层结构、独特的能级排布以及多样的发光特性，在光电功能材料领域具有不可替代的优势。将稀土离子引入铜基钙钛矿体系，不仅有望引入新的发光中心，更可能通过离子半径差异引发的晶格畸变、晶格应力调节作用，以及离子间能量传递与耦合效应等途径，对基质材料的晶体结构、激子行为及压力响应机制产生深远影响。基于上述研究背景，本文探究 Er^{3+} 掺杂对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 压致变色行为的影响，不仅有助于揭示“稀土-过渡金属-卤素”三元体系在高压下的复杂光物理过程，更可为设计新型、高性能、多色可调的无铅压致变色材料提供研究思路，具有重要的科学意义。

2. 实验方法

本实验采用溶剂挥发法制备 Er^{3+} 掺杂的铜基卤化物钙钛矿材料[4]。选取 CsCl 、 CuCl 和 ErCl_3 作为前驱体，按一定比例进行配比，再控制 Er^{3+} 掺杂比例为 50%。随后制成混合溶剂在室温条件下进行磁力搅拌，使其充分溶解形成前驱体溶液。再缓慢挥发结晶析出 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 晶体。高压实验方面：利用砧面直径为 $500 \mu\text{m}$ 的金刚石对顶砧(DAC)作为高压产生装置，高压密封垫片材料为 T301 不锈钢片，以硅油作为传压介质，红宝石荧光标定压力。在 DAC 上集成显微共聚焦荧光光谱系统，激光波长为 325nm 。“50% Er^{3+} ”表示 Er^{3+} 离子在摩尔比例上取代了 50% 的 Cs^+ 位点，这一高浓度掺杂对晶体结构和电荷平衡具有以下潜在影响，见表 1。

Table 1. Effects of 50% Er^{3+} doping on crystal structure and charge balance

表 1. 50% Er^{3+} 掺杂对晶体结构和电荷平衡的影响

影响维度	具体影响
晶体结构	Er^{3+} 离子半径(约 0.89 \AA ，配位数 6)与 Cs^+ (约 1.67 \AA ，配位数 6)存在显著差异，高浓度取代会引发晶格畸变和局部应力，可能降低晶体对称性或诱导新相形成[9]
电荷平衡	Er^{3+} 为+3 价， Cs^+ 为+1 价，每取代一个 Cs^+ 会产生+2 的电荷过剩，需通过阳离子空位、间隙阴离子或 Cu 价态变化($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$)等机制进行电荷补偿[10]
发光性能	高浓度掺杂可能引发浓度猝灭效应，但本研究中 Er^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁因外层电子屏蔽作用，在高压下仍保持优异稳定性[6]

3. 结果与讨论

图 1(a)为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 在常压下的荧光光谱(PL)。如图 1(a)所示， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 的发光峰位于 537 nm 处，该峰是由于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质晶格中自陷激子的辐射复合形成[5]。 Er^{3+} 的特征发光峰位于 389 nm 处，该发射峰的能级归属可结合三价稀土离子经典的 Dieke 能级图进行解释[11]： Er^{3+} 为 $4f^1$ 电子构型，其内层 $4f$ 电子的能级排布受外层全充满的 $5s^2 5p^6$ 轨道强烈屏蔽，晶体场对 $4f$ 能级的扰动极弱，因此其特征辐射跃迁具有固定的能级对应关系，可通过 Dieke 能级图实现唯一归属。经光子能量换算， 389 nm 发射峰对应的波数约为 $25,707 \text{ cm}^{-1}$ ，与 Er^{3+} Dieke 能级图中 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 激发态能级(中心能量约 $26,000 \text{ cm}^{-1}$)到基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 能级的辐射跃迁能量完全匹配，因此可证明该 380 nm 波段的特征发射，归属于 Er^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 电偶极允许的 $4f-4f$ 特征辐射跃迁。为探究材料的光学性质，本研究对该体系开展了常压紫外-可见吸收光谱测试。通过 Tauc plot 法对吸收边进行拟合，得出其光学带隙约为 2.48 eV 。结合 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 的吸收和荧光图谱可知，基质发光的斯托克斯位移为 148 nm ，PL 为宽带发射。因此， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的基质荧光发射机制是一种经典的自陷态激子发射机制[5]，而 Er^{3+} 的特征发射则源于其局域化的 $f-f$ 辐射跃迁[6]。

高压下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 的荧光光谱如图 1(b)所示，实验的最高压力为 9 GPa 。随着压力的增加，Peak II 的峰强逐渐减弱。当压力增加到 3 GPa 时，荧光峰的半峰宽由 0 GPa 的 95 nm 拓宽至 215 nm 。这

一现象源于初始压力对晶格的快速压缩,使得晶格间距缩小导致自陷激子的局域化程度急剧提升,显著激活非辐射复合路径,造成基质发光效率猝灭。与此同时,归属于 Er^{3+} 的 f-f 跃迁的特征峰 Peak I (380 nm) 和压力诱导的缺陷态发光峰 Peak III (695 nm) 的峰强逐渐增强[7],且 Peak III 的半峰宽同步增大[5]。这些现象表明压力不仅能够激活 Er^{3+} 的本征发光,还可诱导晶格畸变产生新的缺陷发光中心。

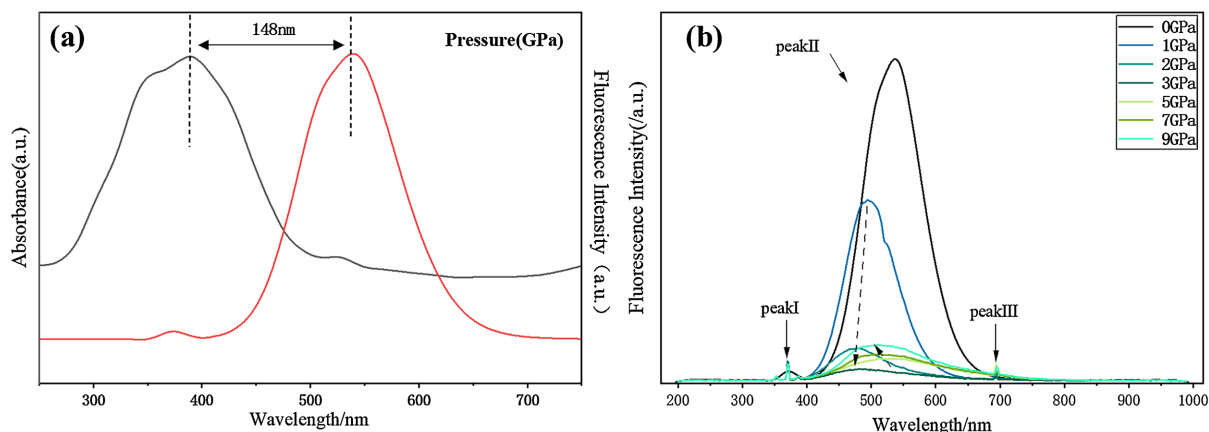


Figure 1. (a) Fluorescence and absorption spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ under ambient pressure; (b) *In-situ* high-pressure fluorescence spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$

图 1. (a) 常压下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 的荧光光谱和吸收光谱; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5: 50\% \text{Er}^{3+}$ 的原位高压荧光光谱

当压力在 3~9 GPa 时,基质峰 Peak II 的峰强逐渐变强,且半峰宽逐渐变窄,同时缺陷态峰 Peak III 的峰强持续上升,说明压力可能诱导晶格发生重构,发生畸变的晶格在压力下逐渐调整至亚稳态,自陷激子的稳定性部分恢复后辐射复合效率随之提升[5]。在加压过程中,归属于 $\text{Er}^{3+} {}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的特征峰 Peak I 峰强与半峰宽始终保持不变,且峰位无明显位移,这是由于稀土离子的光学跃迁源于局域化的 4f 电子,且受周围晶格的影响较小, Er^{3+} 内层 4f 轨道的电子跃迁,而外层全充满的 $5s^2 5p^6$ 轨道对 4f 内层电子形成了强烈的空间屏蔽,大幅削弱了高压下晶格压缩、晶体场变化对 4f 轨道电子云分布的扰动[6] (由于外部 $5s 5p$ 轨道对其内层 4f 电子的跃迁具有屏蔽和保护作用,使 Er^{3+} 的 4f 电子跃迁不易被外界环境影响,体现出 Er^{3+} 发光中心优异的压力稳定性)。因此,即使在 9 GPa 的高压环境下, Er^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 能级的能量差几乎不发生变化,对应的跃迁发射峰位、峰形与强度均无明显波动,充分体现了 Er^{3+} 特征发光中心优异的本征压力稳定性。这一结果说明, Er^{3+} 中的 4f 电子受到外层 5s 和 5p 轨道的屏蔽作用,从而与晶体场之间的耦合作用较弱[8],其发光特性几乎不受高压下晶格结构变化的影响,是该材料体系中耐高压性能最优的发光单元[7]。

4. 结论

本文通过原位高压荧光光谱表征,揭示了 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 在 0~9 GPa 压力区间内的光学演化规律与物理机制。在压力的作用下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质产生的激子可通过能量转移,将能量传递给 Er^{3+} ,使其跃迁至高能级并局域化 4f-4f 辐射跃迁产生特征发射。在 0~3 GPa 和 3~9 GPa 两个压力区间内,材料呈现“发光机制转变”与“多中心协同增强”的阶段性特征,其拐点对应压力诱导的晶格相变。其中, Er^{3+} 特征发光因 4f 轨道的强局域性,在整个压力范围内保持稳定,是高压下最可靠的发光单元。基质自陷激子发光对晶格压缩与畸变高度敏感,稳定性最弱。本文明确了 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 在高压下的多中心发光竞争机制,揭示了稀土离子在钙钛矿基质中的高压稳定发光特性,为理解铜基卤化物钙钛矿的高压行为提供了理论依据。

基金项目

本文系 2026 年辽宁科技大学大学生创新创业训练项目“Er³⁺掺杂对铜基卤化物钙钛矿的压制变色影响研究”(项目负责人:刘畅)、2025 年度辽宁科技大学实验教学改革项目“应用光学实验课程的智能化与创新能力培养改革成果”(项目编号:2025XNFZ-25449, 项目负责人:江俊儒)研究成果。

参考文献

- [1] Ding, H., Liu, X., Yang, J., Xia, H., Wu, Y., Li, B., *et al.* (2023) Green Synthesis of Mn Doped Cs₃Cu₂X₅ (X = Cl, Br) Powders with Excellent Photoluminescence and Stability for Anti-Counterfeiting. *Journal of Luminescence*, **263**, Article ID: 120138. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120138>
- [2] Liu, C., Wang, L., Fang, F., Zhao, Z., Pan, J., Akram, J., *et al.* (2021) Energy Down-Conversion Cs₃Cu₂Cl₅ Nanocrystals for Boosting the Efficiency of UV Photodetector. *Frontiers in Materials*, **8**, Article 682833. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.682833>
- [3] Lu, Y., Fang, S., Li, G. and Li, L. (2022) Optimal Colloidal Synthesis and Quality Judgment of Low-Dimensional Cs₃Cu₂Cl₅ Nanocrystals with Efficient Green Emission. *Journal of Alloys and Compounds*, **903**, Article ID: 163924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163924>
- [4] Li, Z., Zhang, Y., Zhou, W., *et al.* (2022) Growth and Luminescence Properties of Low-Dimensional Copper Halide Cs₃Cu₂Cl₅ Crystals Prepared from Solution Process. *Journal of Crystal Growth*, **590**, Article ID: 126721.
- [5] Zhang, B., Liu, Y., Fang, Y., *et al.* (2021) Self-Trapped Exciton Emission in Inorganic Copper(I) Metal Halides: Mechanisms and Applications. *Materials Today Physics*, **21**, Article ID: 100575.
- [6] Li, X., Zhou, S., Chen, G., *et al.* (2023) Luminescence Properties of Rare-Earth Er³⁺ Ions in Luminescent Materials. *Journal of Luminescence*, **254**, Article ID: 119548.
- [7] Zhou, C., Lin, H., Tian, Y., *et al.* (2021) Pressure-Induced Emission in Low-Dimensional Copper Halide Perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 2477-2483.
- [8] Binnemans, K. (2015) Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, **295**, 1-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
- [9] Zeng, Z., Wang, H., Liu, X., *et al.* (2020) Rare-Earth-Containing Perovskites Nanomaterials. *Nanomaterials*, **10**, 924-935.
- [10] Azam, S., Khan, M., Liu, J., *et al.* (2026) Charge Compensation Mechanism in Doped Perovskites. *RSC Advances*, **16**, 14532-14540.
- [11] Peijzel, P.S., Meijerink, A., Wegh, R.T., *et al.* (2005) A complete 4th Energy Level Diagram for All Trivalent Lanthanide Ions. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046>