

高压下 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料多发光中心演化

刘 畅, 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7月20日; 录用日期: 2026年8月17日; 发布日期: 2026年8月25日

摘 要

压致发光材料能够利用外界压力实现颜色的可调控变化, 在应力传感、信息存储以及极端环境探测等领域具有重要应用价值。无铅铜基卤化物 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 由于具有强自陷激子(self-trapped exciton, STE)发光、低毒性以及较高晶格柔性, 被认为是构建新型压力响应发光材料的重要候选体系。然而, 在高压环境下, 铜基卤化物材料中基质自陷激子态、缺陷相关态以及稀土离子引入后形成的多发光中心如何随压力发生演化, 目前仍缺乏系统研究。本文以铒离子(Er^{3+})掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料为研究对象, 利用金刚石对顶砧高压实验技术, 结合原位光致发光测试, 系统研究了0~16 GPa压力范围内材料发光行为的演化规律。结果表明, 该体系主要包含基质STE宽带发射、 Er^{3+} 离子 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 特征窄带发射以及压力诱导缺陷相关发射三类发光中心。随着压力增加, STE发射经历峰位移动和强度变化, 并表现出明显阶段性演化; Er^{3+} 特征 $4\text{f}-4\text{f}$ 跃迁在整个压力范围内保持较高稳定性, 而缺陷相关发光中心随压力逐渐增强。研究结果表明, 压力能够通过调节局域晶格环境和载流子复合路径影响不同发光中心之间的相对贡献。本文为理解稀土掺杂铜基卤化物中的高压发光行为以及开发稳定型压力响应发光材料提供参考。

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

Evolution of Multiple Luminescent Centers in Er^{3+} -Doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ Microcrystals under High Pressure

Chang Liu, Junhan Cui, Junru Jiang*

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

Received: July 20, 2026; accepted: August 17, 2026; published: August 25, 2026

*通讯作者。

文章引用: 刘畅, 崔钧涵, 江俊儒. 高压下 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料多发光中心演化[J]. 应用物理, 2026, 16(8): 786-791. DOI: 10.12677/app.2026.168072

Abstract

Pressure-stimulated luminescent materials enable tunable emission color under external pressure, exhibiting promising application prospects in stress sensing, information storage, and extreme-environment detection. Lead-free copper-based halide $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ features intense self-trapped exciton (STE) emission, low toxicity, and superior lattice flexibility, rendering it a promising candidate for constructing novel pressure-responsive luminescent materials. Nevertheless, the pressure-dependent evolution of multiple luminescent centers—including matrix STE states, defect-related states, and rare-earth ion centers—in copper-based halides remains poorly understood. In this work, erbium ion Er^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals are selected as the research subject. Combining diamond anvil cell (DAC) high-pressure technology with *in-situ* photoluminescence measurements, we systematically investigate the evolution of luminescence behaviors within the pressure range of 0~16 GPa. The results reveal that the system possesses three types of luminescent centers: broad-band STE emission from the host matrix, narrow-band characteristic emission originating from the $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} , and pressure-induced defect-related emission. As pressure increases, the STE emission undergoes peak shift and intensity variation with distinct stage-dependent evolution. In contrast, the 4f-4f transition of Er^{3+} maintains excellent stability across the entire pressure range, while the defect-related luminescence gradually intensifies upon compression. These findings demonstrate that pressure modulates the relative contributions of diverse luminescent centers by altering local lattice environments and carrier recombination pathways. This study provides insights into the high-pressure luminescence mechanism of rare-earth-doped copper-based halides and offers guidelines for developing robust pressure-responsive luminescent materials.

Keywords

Halide Perovskite, Rare-Earth Ion Doping, High Pressure, Photoluminescence, Self-Trapped Exciton

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

近年来, 卤化物钙钛矿材料因具有优异的光吸收能力、高光致发光量子效率以及可调控的电子结构, 在发光器件、光伏以及传感领域受到广泛关注。然而, 传统铅基卤化物钙钛矿由于存在重金属毒性以及环境稳定性不足等问题, 限制了其进一步应用[1]。因此, 开发具有低毒性、高稳定性的新型无铅卤化物发光材料成为当前研究热点。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)因其独特的电子结构和优异的发光性质, 成为铅基体系的重要替代材料。与具有 $6s^2$ 孤对电子结构的 Pb^{2+} 不同, Cu^+ 具有 $3d^{10}$ 满壳层电子构型, 其价带顶主要由 Cu 3d 轨道贡献, 电子态高度局域化, 同时, 较强的电子-声子相互作用促进了激子与晶格之间的耦合, 使材料容易形成自陷激子(self-trapped exciton, STE) [2]。由于 STE 态通常伴随着局域晶格畸变, 因此铜基卤化物能够表现出宽带、高色纯度以及稳定的光致发光特征[3]。

稀土离子掺杂为调控卤化物材料发光性能提供了一种有效方法。由于稀土离子具有独特的 4f 电子结构, 其内部电子跃迁受到外层 $5s^2 5p^6$ 电子轨道屏蔽作用, 通常具有窄带发射、高色纯度以及较好的环境稳定性。其中, 铒离子(Er^{3+})的 4f-4f 跃迁对外界晶场变化具有较低敏感性, 因此在复杂环境下仍能够保持稳定的特征发光[4]。

此外, Er^{3+} 的引入可能改变基质局域结构, 并通过缺陷调节、能量转移等过程影响基质 STE 发光行为。压力作为一种能够直接调节晶格结构和电子态分布的外场条件, 可通过改变材料局域配位环境、电子-声子耦合以及载流子复合路径, 实现对发光峰位、强度和寿命等光学参数的有效调控。目前, 关于稀土离子掺杂铜基卤化物体系的压力响应机制尚缺乏系统研究。因此, 探究 Er^{3+} 掺杂铜基卤化物在高压条件下的发光演化规律, 对于理解稀土离子与基质激发态之间的耦合作用具有重要意义。

本文以 50 mol% Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料为研究对象, 利用金刚石对顶砧高压装置结合原位光致发光光谱技术, 系统探究 0~16 GPa 压力范围内的发光行为演化。通过分析不同发光峰的峰位、强度以及光谱形貌变化, 探讨基质 STE 发射、 Er^{3+} 特征 4f-4f 发射以及压力诱导缺陷相关发射的压力响应规律。本探究为理解稀土掺杂铜基卤化物材料中的高压光物理过程以及设计稳定型压力响应发光材料提供理论依据。

2. 实验方法

本实验采用溶剂挥发法制备 Er^{3+} 掺杂铜基卤化物 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料[5]。选取 CsCl、CuCl 和 ErCl_3 作为反应前驱体, ErCl_3 与 CsCl 的摩尔比为 0.5:1, 获得 50% 掺杂比例的样品进行高压光谱研究。随后, 将各前驱体加入混合溶剂体系中, 在室温条件下进行磁力搅拌, 使其充分溶解形成均匀透明的前驱体溶液, 再经过慢溶剂挥发最终获得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ 微晶样品。表 1 为 50% Er^{3+} 掺杂对晶体结构、电荷平衡及发光特性的调控作用。高压光学测试采用砧面直径为 500 μm 的金刚石对顶砧(DAC)作为压力加载装置, 采用 T301 不锈钢作为密封垫片材料, 硅油作为传压介质, 并利用红宝石荧光峰位移动进行压力标定。在 DAC 装置中集成显微共聚焦光谱测试系统, 采用 325 nm 激光作为激发光源, 开展不同压力条件下的原位光致发光光谱测试。

Table 1. Modulation effects of 50 % Er^{3+} doping on crystal structure, charge balance and luminescence properties
表 1. 50% Er^{3+} 掺杂对晶体结构、电荷平衡及发光特性的调控作用

影响维度	具体影响
晶体结构	Er^{3+} 与 Cs^+ 离子半径、价态存在明显区别, 掺杂进入晶格易诱发局部晶格畸变, 改变晶体内部 Cu-Cl 配位构型[6]
电荷平衡	Er^{3+} 价态与基体本征阳离子不匹配, 晶格为维持电中性, 会产生阳离子空位、阴离子缺陷, 或是发生局部离子价态重构实现电荷补偿[7]
发光性能	Er^{3+} 能够构建 4f-4f 特征跃迁发光中心; 同时掺杂诱发的缺陷变化与能量传递效应, 可调控基质自陷激子(STE)的发光特性[8]

3. 结果与讨论

图 1 为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$ 体系在 0~16 GPa 范围内的原位高压光致发光(PL)光谱。可以观察到, 随着压力增加, 样品发光光谱表现出明显的压力响应行为, 其中位于约 530 nm 附近的宽带发射峰(Peak II)呈现出峰位移动、半峰宽变化以及发光强度演化等特征。该宽带发射可归因于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质中的 STE 辐射复合过程[9]。

铜基卤化物 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 具有由孤立 Cu-Cl 多面体构成的低维晶体结构, 其价带主要来源于 Cu 3d 轨道, 电子态具有较强局域化特征。同时, 柔性的 Cu-Cl 配位环境能够增强电子-声子耦合作用, 使光生载流子在激发后易诱导局域晶格畸变, 并形成稳定的 STE 态, 从而产生具有大 Stokes 位移的宽带发射[10]。从物理本质上看, STE 的形成源于光生激子与晶格振动之间的强电子-声子耦合[11]。自由激子在激发态势能面上可能进入能量更低的自陷态势阱, 从而产生宽带辐射复合。对于低维 Cu(I) 卤化物体系, Cu-Cl 配位环境具有较强柔性, 从而可能使 STE 稳定性增强[12]。外加压力能够改变激子-声子耦合强度

和 STE 势阱深度, 从而实现对 STE 发射能量和辐射复合过程的调控。

除基质宽带发射外, 在约 370 nm 附近观察到明显窄带发射峰(Peak I)。根据发射峰对应能量计算, 该峰波数约为 $27,027\text{ cm}^{-1}$, 与 Er^{3+} 离子 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁能级相吻合, 可被认为是 Er^{3+} 离子的特征 4f-4f 电子跃迁[8]。由于 4f 电子受到外层电子轨道屏蔽作用, 该跃迁具有较强的局域化特征, 与基质 STE 宽带发射具有明显不同的光谱行为。

随着压力进一步增加, 在长波区域出现新的发射峰(Peak III), 该峰可能来源于压力作用下样品内部新形成或增强的缺陷相关发光中心[5]。由于 Er^{3+} 取代 Cs^+ 会引入局域电荷补偿需求, 体系中可能形成包括 Cu 空位等在内的带电缺陷。根据卤化物钙钛矿缺陷形成理论, 金属空位通常能够在禁带中产生局域缺陷态, 并作为载流子俘获中心参与辐射复合过程。高压作用可能进一步调节缺陷形成能及电子结构, 从而改变缺陷态复合通道并促进长波发射增强[13]。此外, 在 Peak II 存在明显的谱线凹陷结构。随着压力增加, 该凹陷逐渐减弱, 并在约 1.6 GPa 附近消失, 该现象更可能与自吸收(self-absorption)效应有关[14], 在常压条件下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质具有较强的激子吸收和辐射复合过程, 部分光子可能被基态吸收, 从而导致局部发射强度降低。随着压力增加, 发光强度下降以及发射-吸收光谱重叠程度变化, 使自吸收效应逐渐减弱, 最终形成较为连续的宽带发射。

Peak II 宽带发射随着压力增加表现出明显的阶段性变化。在 0~1.6 GPa 范围内, Peak II 逐渐向短波方向移动, 同时发光强度下降, 半峰宽减小。这一现象说明初始压力作用主要影响基质局域结构环境。随着外加压力增加, 晶格发生压缩, Cu-Cl 键长以及局域配位环境发生调整, 使 STE 态能级结构发生变化。同时, 压力增强可能导致部分非辐射弛豫过程增加, 从而降低辐射复合效率, 使发光强度下降[15]。当压力进一步增加至 1.6~16.2 GPa 范围内, Peak II 呈现不同于低压阶段的演化趋势。该阶段中, 宽带发射峰先发生红移, 随后逐渐蓝移, 同时发光强度明显增强并在约 16.2 GPa 附近达到最大值。这种非单调变化表明, 高压作用下材料发光行为并非简单由晶格压缩控制, 而可能受到多种因素共同影响。一方面, 持续压力作用改变了 STE 局域结构, 使激发态能级不断调整; 另一方面, 压力诱导的晶格畸变可能促进缺陷相关俘获态形成, 使部分载流子通过缺陷辅助路径参与辐射复合, 从而导致整体发光增强[16]。

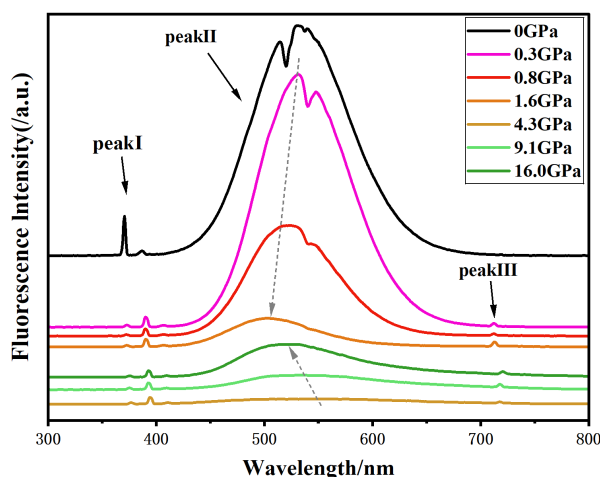


Figure 1. In-situ high-pressure fluorescence spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$

图 1. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ 的原位高压荧光光谱

4. 结论

本文结合金刚石对顶砧高压技术与原位光致发光光谱, 探究了 50% Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶在 0~16

GPa 范围内的发光演化行为, 揭示了基质自陷激子(STE)、Er³⁺特征 4f-4f 跃迁以及压力诱导缺陷相关发光中心之间的协同响应机制。证明了 Cs₃Cu₂Cl₅:50% Er³⁺体系中存在三类发光中心, 分别为基质自陷激子(STE)宽带发射、Er³⁺离子 ⁴G_{11/2}→⁴I_{15/2} 特征 4f-4f 窄带发射以及压力诱导缺陷态发光。同时, 基质 STE 发光随压力增加呈现阶段性变化。在 0~1.6 GPa 范围内, 最大值, 表明高压诱导的晶格畸变、缺陷态形成以及载流子复合路径调整共同晶格压缩导致 STE 发射蓝移并伴随强度降低; 1.6~16.2 GPa 范围内, STE 发射表现出先红移后蓝移的非单调变化, 同时发光强度逐渐增强, 并在约 16 GPa 附近大大影响了 STE 辐射过程。此外, 压力作用下出现并增强的长波发射峰表明体系中形成了新的缺陷相关辐射通道, 该缺陷中心与基质 STE 态之间可能存在能量竞争与协同调控关系。

综上, Cs₃Cu₂Cl₅:Er³⁺体系可能存在由 STE 基质发光、Er³⁺离子特征跃迁以及缺陷态复合共同贡献的多通道发光过程。其中, STE 中心主要来源于 Cu-Cl 配位结构诱导的强电子-声子耦合, 而 Er³⁺离子提供特征 4f-4f 窄带发射; 同时, 缺陷态可作为载流子俘获中心参与复合过程。本文揭示了稀土掺杂铜基卤化物中多发光中心在极端压力环境下的动态演化机制, 为设计具有稳定响应和可调发光特性的无铅压力传感及信息存储材料提供了新的理论依据。

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”研究成果。

参考文献

- [1] 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 ID: 682833. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.682833>
- [2] 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 163924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163924>
- [3] Dai, S., Xing, X., Hadjiev, V.G., Qin, Z., Tong, T., Yang, G., *et al.* (2023) Theory and Experiments of Pressure-Tunable Broadband Light Emission from Self-Trapped Excitons in Metal Halide Crystals. *Materials Today Physics*, **30**, Article 100926. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100926>
- [4] Gawryszewska, P., Miller, L.W. and Valente, A.J.M. (2023) Editorial: Hot Topic: Luminescence in Rare Earth Coordination Compounds. *Frontiers in Chemistry*, **11**, Article ID: 1258607. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1258607>
- [5] Lü, X., Yang, W., Jia, Q. and Xu, H. (2017) Pressure-Induced Dramatic Changes in Organic-Inorganic Halide Perovskites. *Chemical Science*, **8**, 6764-6776. <https://doi.org/10.1039/c7sc01845b>
- [6] Zeng, Z., Xu, Y., Zhang, Z., *et al.* (2020) Rare-Earth-Containing Perovskite Nanomaterials: Design, Synthesis, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, **49**, 1109-1143. <https://doi.org/10.1039/c9cs00330d>
- [7] Lorbeer, C., Behrends, F., Cybinska, J., Eckert, H. and Mudring, A. (2014) Charge Compensation in RE³⁺ (RE = Eu, Gd) and M⁺ (M = Li, Na, K) Co-Doped Alkaline Earth Nanofluorides Obtained by Microwave Reaction with Reactive Ionic Liquids Leading to Improved Optical Properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 9439-9450. <https://doi.org/10.1039/c4tc01214c>
- [8] Li, S., Zhou, L. and Zhang, H. (2022) Investigation Progresses of Rare Earth Complexes as Emitters or Sensitizers in Organic Light-Emitting Diodes. *Light: Science & Applications*, **11**, Article No. 177. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00866-w>
- [9] Ma, Z., Yang, S., Shi, Y., Fu, Y., Wang, K., Xiao, G., *et al.* (2024) Considerable Piezochromism in All-Inorganic Zero-Dimensional Perovskite Nanocrystals via Pressure-Modulated Self-Trapped Exciton Emission. *Angewandte chemie International Edition*, **63**, e202406015. <https://doi.org/10.1002/anie.202406015>
- [10] Lian, L., Zheng, M., Zhang, P., *et al.* (2020) Photophysics in Cs₃Cu₂X₅ (X = Cl, Br, or I): Highly Luminescent Self-Trapped Excitons from Local Structure Symmetrization. *Chemistry of Materials*, **32**, 3462-3468. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05321>

-
- [11] Chen, B., Chen, R. and Huang, B. (2023) Strong Electron-Phonon Coupling Induced Self-Trapped Excitons in Double Halide Perovskites. *Advanced Energy and Sustainability Research*, **4**, Article 2300018. <https://doi.org/10.1002/aesr.202300018>
- [12] Xiong, L., Sun, H., Li, S. and Jiang, H. (2023) First-Principles Investigation on the Stability, Electronic Structure, and Exciton Self-Trapping Mechanism of 0D and 1D Cs₃Cu₂Cl₅. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**, 9113-9120. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01100>
- [13] Ball, J.M. and Petrozza, A. (2016) Defects in Perovskite-Halides and Their Effects in Solar Cells. *Nature Energy*, **1**, Article 16149. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.149>
- [14] Schötz, K., Askar, A.M., Peng, W., Seeberger, D., Gujar, T.P., Thelakkat, M., *et al.* (2020) Double Peak Emission in Lead Halide Perovskites by Self-Absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 2289-2300. <https://doi.org/10.1039/c9tc06251c>
- [15] Li, Q., Chen, Z., Yang, B., *et al.* (2020) Pressure-Induced Remarkable Enhancement of Self-Trapped Exciton Emission in One-Dimensional CsCu₂I₃ with Tetrahedral Units. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 1786-1791. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13419>
- [16] Shi, Y., Zhou, Y., Ma, Z., Xiao, G., Wang, K. and Zou, B. (2020) Structural Regulation and Optical Behavior of Three-Dimensional Metal Halide Perovskites under Pressure. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 12755-12767. <https://doi.org/10.1039/d0tc02796k>