

Er³⁺掺杂Cs₃Cu₂Cl₅的压力诱导颜色调控行为研究

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18日; 录用日期: 2026年8月12日; 发布日期: 2026年8月19日

摘 要

近年来, 具有外场响应特性的发光材料因其在压力传感、信息存储、防伪标识以及智能显示等领域展现出重要应用价值而受到广泛关注。金属卤化物材料由于具有柔性的晶格结构、丰富的电子态调控能力以及优异的光学性能, 成为压力响应发光研究的重要体系。其中, 无铅铜基卤化物Cs₃Cu₂Cl₅因具有较强的自陷激子(self-trapped exciton, STE)发光特性、低毒性以及较好的环境稳定性, 被认为是一类具有应用潜力的新型发光材料。然而, 目前关于稀土离子调控无铅铜基卤化物发光行为以及外部压力诱导颜色变化机制的研究仍相对有限。本文采用高压原位光致发光测试方法, 系统探究了Er³⁺掺杂Cs₃Cu₂Cl₅在压力作用下的发光颜色调控行为。通过分析不同压力条件下光致发光(photoluminescence, PL)光谱变化, 并结合CIE 1931色度坐标对发光颜色进行定量表征, 揭示了压力对基质STE发射与Er³⁺相关发光通道的调控作用。结果表明, 在0~14.8 GPa压力范围内, Er³⁺掺杂Cs₃Cu₂Cl₅表现出明显的压力响应颜色调控特性。常压条件下, 样品发光色坐标位于橙黄色区域; 随着压力增加至3.1 GPa, 基质STE宽带发射峰逐渐减弱, 而Er³⁺相关发射贡献增强, 色坐标进入暖白光区域。随着压力继续增加, 色坐标逐渐向橙黄色区域移动, 最终在14.8 GPa压力下表现出黄色发光。该过程表明, 压力能够有效调节Er³⁺掺杂Cs₃Cu₂Cl₅体系中的发光能级结构及辐射复合过程, 实现连续可调的发光颜色变化。本文为无铅卤化物材料在压力传感和可调谐光学器件领域的应用提供理论依据。

关键词

无铅卤化物钙钛矿, Er³⁺掺杂, 高压, 光致发光, 颜色调控

Pressure-Driven Color Modulation in Er³⁺-Doped Cs₃Cu₂Cl₅ Microcrystals

Chang Liu, Junhan Cui, Junru Jiang*

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

*通讯作者。

文章引用: 刘畅, 崔钧涵, 江俊儒. Er³⁺掺杂 Cs₃Cu₂Cl₅ 的压力诱导颜色调控行为研究[J]. 应用物理, 2026, 16(8): 755-760.
DOI: 10.12677/app.2026.168069

Abstract

In recent years, luminescent materials with external field-responsive properties have attracted extensive research attention owing to their promising application prospects in pressure sensing, information storage, anti-counterfeiting labels, smart displays and other fields. Metal halides have emerged as an important research platform for pressure-responsive luminescence by virtue of their flexible lattice frameworks, versatile electronic state tunability and outstanding optical performance. Among them, lead-free copper halide $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ is regarded as a promising new luminescent material, benefiting from its intense self-trapped exciton (STE) emission, low toxicity and favorable environmental stability. Nevertheless, studies concerning the modulation of luminescence behaviors via rare-earth ions and the mechanism of pressure-triggered color evolution in lead-free copper halides remain relatively scarce. In this work, *in-situ* high-pressure photoluminescence (PL) measurements were performed to systematically investigate the pressure-dependent color modulation behaviors of Er^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$. By analyzing the evolution of PL spectra under various pressures and quantitatively characterizing luminescence color via CIE 1931 chromaticity coordinates, we unraveled the regulatory effect of pressure on the host STE emission and Er^{3+} -associated luminescence channels. The results demonstrate that Er^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ exhibits remarkable pressure-tunable color emission within the pressure range of 0~14.8 GPa. At ambient pressure, the chromaticity coordinate of the sample falls in the orange-yellow region. Upon compression up to 3.1 GPa, the broad-band host STE emission gradually weakens while the contribution of Er^{3+} -related emission rises, shifting the chromaticity coordinate to the warm white light region. Further elevation of pressure drives the chromaticity coordinate back toward the orange-yellow zone, and the material emits yellow light at 14.8 GPa. This evolution verifies that pressure can efficiently modulate the luminescent energy level structure and radiative recombination processes of the Er^{3+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ system, enabling continuous and reversible color tuning. This study provides theoretical guidance for the application of lead-free halides in pressure sensing and tunable optoelectronic devices.

Keywords

Lead-Free Halide Perovskite, Er^{3+} -Doped, High Pressure, Photoluminescence, Color Modulation

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, 智能光学材料由于能够响应温度、电场、磁场以及机械压力等外部刺激, 并产生可观测的光学信号变化, 在信息显示、传感检测以及先进光电子器件等领域受到了广泛关注。其中, 压力响应发光材料能够将外部机械刺激转化为可视化的光学信号, 在应力检测、极端环境监测和高密度信息存储方面具有重要应用价值[1]。因此, 开发具有压力可调发光特性的功能材料成为当前光学材料领域的重要研究方向。

金属卤化物半导体材料由于具有较强的电子结构可调性和较高的晶格柔性, 在压力调控光学性质方面表现出独特优势。外加压力能够改变材料内部晶格参数、局域结构环境以及电子轨道耦合方式, 从而影响材料的带隙结构、激子行为以及载流子复合过程[2][3]。因此, 通过压力调节金属卤化物材料的发光

性能, 为实现发光颜色连续可调提供了一种有效方法。铜基卤化物 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 具有特殊的低维晶体结构[2]。 Cu^+ 离子具有 $3d^{10}$ 电子构型, 其价带顶主要由 $\text{Cu } 3d$ 轨道贡献, 并与卤素 p 轨道发生强烈杂化作用, 使铜基卤化物体系具有高度局域化的电子态和较强的激子束缚能力[4]。这种局域化电子结构结合柔性的 Cu-Cl 配位环境, 使光生激子更易与晶格发生强耦合, 并通过局域晶格弛豫形成稳定的 STE 态, 使 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 成为研究外场诱导发光调控行为的理想体系[5]。

稀土离子掺杂是调节卤化物材料发光性能的重要策略。 Er^{3+} 离子具有丰富的 $4f$ 电子能级结构, 其特征跃迁能够提供新的辐射复合通道, 并通过能量传递过程影响主体材料的发光行为[2]。同时, 由于稀土离子周围局域晶体场环境对结构变化较为敏感, 因此 Er^{3+} 掺杂体系可能表现出更加丰富的压力响应特性[6]。因此, 本文以 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 为探究对象, 通过高压原位光致发光测试, 结合 CIE 1931 色度分析, 系统研究压力对材料发光颜色变化的影响规律。

2. 实验方法

本实验采用溶剂挥发法制备 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 材料[7]。前驱体包括 CsCl 、 CuCl 以及 ErCl_3 , 按照目标化学计量比进行称量, 其中 Er^{3+} 作为掺杂离子引入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 晶格体系中。将称量后的 CsCl 、 CuCl 和 ErCl_3 加入适量极性溶剂中, 在磁力搅拌条件下充分溶解, 形成均匀透明前驱液。随后, 通过缓慢挥发最终获得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ 晶体样品。其中, Er^{3+} 掺杂比例定义为 Er^{3+} 离子在阳离子位点中的摩尔占比。表 1 为 $50\% \text{Er}^{3+}$ 掺杂对晶体结构和电荷平衡的影响。高压实验采用金刚石对顶砧(DAC)作为压力加载装置, 砧面直径为 $500 \mu\text{m}$ 。选用 T301 不锈钢片作为压力腔垫片, 以硅油作为传压介质, 压力值通过红宝石荧光标定, 在 DAC 上结合显微共聚焦荧光光谱测试系统进行高压原位光致发光测试, 激发光源波长为 325 nm 。

Table 1. Effects of $50\% \text{Er}^{3+}$ -doped on crystal structure and charge balance
表 1. $50\% \text{Er}^{3+}$ 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+} 离子具有不同于 Cs^+ 的离子半径和价态, 引入后可能导致局域晶格畸变, 并影响 Cu-Cl 配位环境[8]
电荷平衡	由于 Er^{3+} 与基体阳离子的价态差异, 其进入晶格后可能伴随阳离子空位、阴离子缺陷或局域价态调节等电荷补偿过程[9]
发光性能	Er^{3+} 引入可形成稳定的 $4f-4f$ 辐射中心, 同时可能通过缺陷调节和能量传递过程影响基质 STE 发光行为[10]

3. 结果与讨论

图 1 为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ 在高压下的荧光(PL)光谱。在 0.5 GPa 下, 样品表现出明显的橙色宽带发光, 其发射光谱主要由 Peak II 贡献。该宽带发射来源于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质中的 STE 复合过程。由于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 具有低维 Cu-Cl 结构单元, 光生载流子在激发后容易受到局域晶格畸变作用而发生空间局域化, 形成稳定的 STE 态, 并通过辐射复合产生具有较大半峰宽的宽带可见光发射。因此, 在低压力状态下, STE 发射占据主导地位, 使样品整体发光颜色表现为橙色[7]。

随着压力增加至 3.1 GPa , PL 光谱出现明显变化。其中, 归属于基质 STE 发射的 Peak II 强度逐渐降低, 而 Peak I 对应的 Er^{3+} 相关发射贡献逐渐增强。在约 370 nm 附近观察到明显的窄带发射峰(Peak I)。根据峰位计算, 该峰波数约为 $27,027 \text{ cm}^{-1}$, 与 Er^{3+} 离子 $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁能级相对应, 可被认为是 Er^{3+} 离子的特征 $4f-4f$ 电子跃迁[11]。该现象说明低压阶段的压力作用改变了材料局域结构环境以及不同发光中心之间的能量竞争关系。由于压力能够压缩晶格并调节 Cu-Cl 键长、键角以及局域配位环境, 基质中的电子 - 声子耦合作用和 STE 形成条件受到影响, 使 STE 相关辐射复合效率发生变化[12]。同

时, Er^{3+} 离子具有丰富的 4f 电子能级结构, 其局域晶体场环境对周围结构变化较为敏感, 压力作用可能进一步调节 Er^{3+} 相关跃迁过程[5] [13]。伴随着基质 STE 发光的衰减, Er^{3+} 发光通道在整体发光中的贡献占比逐渐增加。

图 2 为样品的 CIE 1931 色度坐标图, 该图进一步直观反映了这一颜色演变过程。当压力为 0.5 GPa 时, 样品色坐标位于橙色区域, 随着压力升高, 色坐标逐渐向短波方向迁移, 并在约 3.1 GPa 进入暖白光区域。这一颜色转变并非来源于单一发射峰位置的移动, 而主要是由于不同发光组分相对强度比例发生改变所导致。当 STE 宽带发射与 Er^{3+} 相关发射达到适当比例匹配时, 宽范围可见光谱成分能够在 CIE 色度空间中实现有效叠加, 使样品由单一橙色发光转变为暖白光发射。呈现暖白光表明, 在约 3.1 GPa 压力

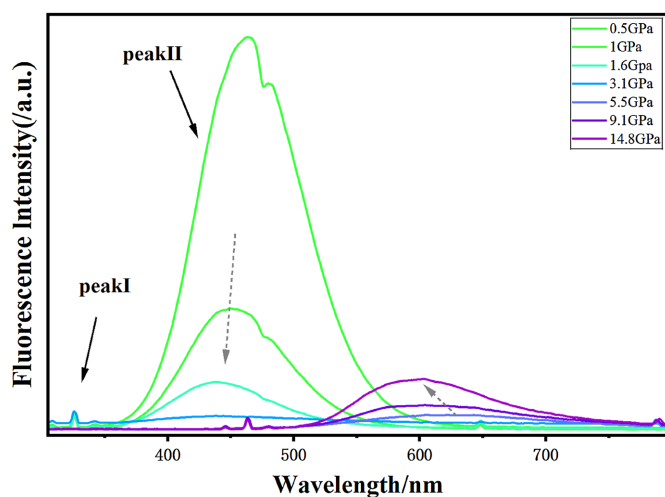


Figure 1. *In-situ* high-pressure fluorescence spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$

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

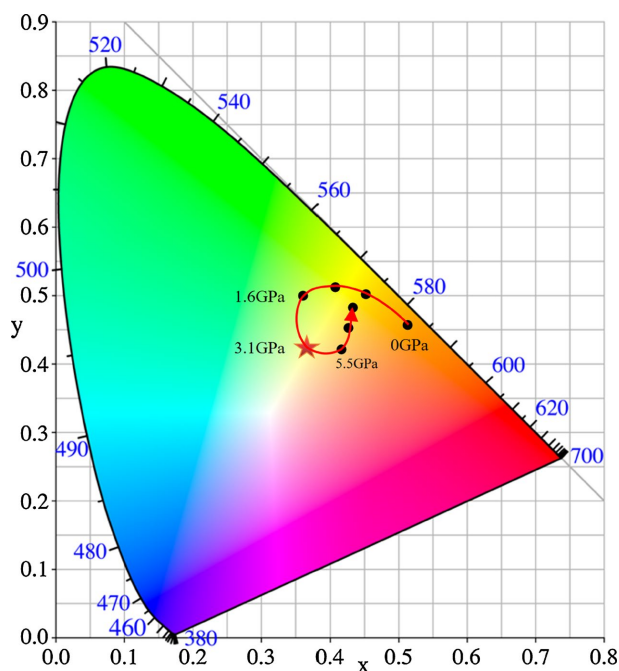


Figure 2. CIE chromaticity diagram of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ under pressures ranging from 0 to 14.8 GPa

图 2. 0~14.8 GPa 压力下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ 的 CIE 图

条件下,体系内部存在一个特殊的发光平衡状态。一方面, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 基质 STE 发射仍然提供较宽范围的可见光辐射;另一方面, Er^{3+} 相关发光通道的增强补充了部分高能量光谱成分,使整体发射光谱覆盖范围扩大并趋向白光区域。因此,压力诱导的暖白光并非简单来源于某一发光中心增强,而是基质 STE 态与 Er^{3+} 相关辐射通道协同作用的结果。

继续增加压力超过 3.1 GPa 后, Peak II 表现出明显的压力依赖行为。其峰位先红移后蓝移,表明压力作用下 STE 能级结构发生连续调节:初始压缩阶段,晶格收缩会增强激子-晶格相互作用,使 STE 态趋于稳定,导致发射能量降低;进一步升压后,晶格致密化限制局域弛豫,使发射能量逐渐升高。与此同时, Peak II 半峰宽(FWHM)持续减小,说明晶格弛豫程度降低,STE 发射态分布逐渐变窄。Peak II 积分强度不断增强,并在 14.8 GPa 附近达到最大值,表明压力调节了载流子复合路径,使 STE 相关辐射复合效率提高。随着 STE 宽带发射贡献增加, CIE 色坐标逐渐向黄色区域迁移,反映出体系由暖白光向黄色发光转变[2]。

综上, CIE 色坐标的连续迁移证明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5:50\% \text{Er}^{3+}$ 具有明显的压力响应发光特性,静水压力能够作为一种有效调控手段,实现材料发光颜色的大范围动态调节。

4. 结论

本文探究了 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 在压力作用下的发光颜色调控行为。通过高压原位光致发光光谱以及 CIE 1931 色度分析,揭示了压力对材料发光颜色演变规律的影响。探究结果表明,在 0~14.8 GPa 压力范围内, Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 表现出明显的压力响应颜色变化特征。常压条件下,样品呈现橙黄色发光;随着压力增加至 1.6 GPa,色坐标向绿色区域迁移;进一步升高压力至 3.1 GPa 时,发光颜色进入暖白光区域,表明压力能够通过调节 STE 发射与 Er^{3+} 相关发光之间的协同作用,实现暖白光输出。进一步提高压力至 14.8 GPa 时,STE 相关宽带发射强度逐渐恢复并达到该压力范围内的最大值, CIE 色坐标随之向黄色区域偏移。该现象说明高压条件下晶格持续压缩, Cu-Cl 局域结构、电子-声子耦合作用以及发光中心之间的能量竞争关系发生进一步调整,使 STE 辐射复合过程重新占据优势。因此,材料颜色变化并非简单来源于单一发射峰移动,而是由压力诱导的晶格结构调节、多种发光中心竞争以及能量传递过程共同决定。本文证明了 Er^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 材料中压力调控多发光通道的作用机制,为无铅铜基卤化物材料在压力传感、智能显示和可调谐光学器件领域的应用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“ Er^{3+} 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] Ding, H.W., Liu, X.L., Yang, J.J., Xia, H.J., *et al.* (2023) Green Synthesis of Mn Doped $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ (X=Cl, Br) Powders with Excellent Photoluminescence and Stability for Anti-Counterfeiting. *Journal of Luminescence*, **263**, Article 120138. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120138>
- [2] 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>
- [3] Huang, Y., Wang, L., Ma, Z. and Wang, F. (2018) Pressure-Induced Band Structure Evolution of Halide Perovskites: A First-Principles Atomic and Electronic Structure Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 739-745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11500>
- [4] Lu, Y.T., Fang, S.F., Li, G.S. and Li, L.P. (2022) Optimal Colloidal Synthesis and Quality Judgment of Low-Dimensional $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ Nanocrystals with Efficient Green Emission. *Journal of Alloys and Compounds*, **903**, Article 163924.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163924>
- [5] Dorenbos, P. (2013) Lanthanide 4f-Electron Binding Energies and the Nephelauxetic Effect in Wide Band Gap Compounds. *Journal of Luminescence*, **136**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.11.030>
- [6] Luo, W., Fu, C., Li, R., Liu, Y., Zhu, H. and Chen, X. (2011) Er³⁺-Doped Anatase TiO₂ Nanocrystals: Crystal-Field Levels, Excited-State Dynamics, Upconversion, and Defect Luminescence. *Small*, **7**, 3046-3056. <https://doi.org/10.1002/sml.201100838>
- [7] Zhang, F., Zhao, Z., Chen, B., Zheng, H., Huang, L., Liu, Y., *et al.* (2020) Strongly Emissive Lead-Free 0D Cs₃Cu₂I₅ Perovskites Synthesized by a Room Temperature Solvent Evaporation Crystallization for Down-Conversion Light-Emitting Devices and Fluorescent Inks. *Advanced Optical Materials*, **8**, Article 1901723. <https://doi.org/10.1002/adom.201901723>
- [8] Zeng, Z.C., Xu, Y.S., Zhang, Z.S., *et al.* (2020) Rare-Earth-Containing Perovskites Nanomaterials: Design, Synthesis, Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*, **49**, 1109-1143.
- [9] Lorbeer, C., Behrends, F., Cybinska, J., Eckert, H., *et al.* (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.
- [10] 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>
- [11] Liu, G. and Jacquier, B. (2006) Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Springer.
- [12] 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>
- [13] Dorenbos, P. (2013) Ce³⁺ 5D-Centroid Shift and Vacuum Referred 4f-Electron Binding Energies of All Lanthanide Impurities in 150 Different Compounds. *Journal of Luminescence*, **135**, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.09.034>