

# 低维钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的高压光致发光研究

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4月15日; 录用日期: 2026年5月9日; 发布日期: 2026年5月19日

## 摘要

低维卤化物钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  因低毒性、良好的环境稳定性及独特的自陷激子 (STEs) 宽带发射特性而备受关注。本文采用金刚石对顶砧高压实验装置, 结合原位荧光光谱表征技术, 研究了  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  在高压条件下的光致发光行为。研究发现, 在 0.5 GPa 以下, 发射曲线呈现不对称形状且向低能区倾斜, 这可能是由于压力诱导的晶格畸变促进了 STEs 的辐射复合; 在 0.5~5.25 GPa 压力范围内, 材料出现明显的发射增强, 当压力增加到 5.25 GPa 时, 荧光光谱的强度达到峰值。研究结果表明, 压力可以有效调控  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  中  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$  的畸变程度, 进而调制 STEs 的能量与发射效率。本研究为理解低维无铅钙钛矿在极端条件下的光物理机制提供了参考。

## 关键词

钙钛矿,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ , 高压, 光致发光

# Study on High-Pressure Photoluminescence of Low-Dimensional Perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$

Zhongze Pu, Junhan Cui, Junru Jiang\*

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

Received: April 15, 2026; accepted: May 9, 2026; published: May 19, 2026

## Abstract

Low-dimensional halide perovskite  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  has attracted considerable attention due to its low toxicity, good environmental stability, and unique broadband emission characteristics originating from self-trapped excitons (STEs). In this work, the photoluminescence behavior of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  under high pressure was investigated using a diamond anvil cell combined with *in situ* fluorescence spectroscopy. It is found that below 0.5 GPa, the emission curve exhibits an asymmetric shape and tilts toward the

\*通讯作者。

low-energy region, which may be attributed to pressure-induced lattice distortion promoting the radiative recombination of STEs. Within the pressure range of 0.5~5.25 GPa, a significant emission enhancement occurs, and the fluorescence intensity reaches its maximum at 5.25 GPa. The results demonstrate that pressure can effectively modulate the distortion degree of  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$  clusters in  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ , thereby tuning the energy and emission efficiency of STEs. This study provides a reference for understanding the photophysical mechanisms of low-dimensional lead-free perovskites under extreme conditions.

## Keywords

Perovskite,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ , High Pressure, Photoluminescence

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

金属卤化物钙钛矿(Metal Halide Perovskites, MHPs)凭借其优异的光电性能(如高光吸收系数、高载流子迁移率、可调谐的带隙宽度)、灵活的组分调控特性、可调谐的发光波长及简单低成本的制备工艺,在太阳能电池、发光二极管、光电探测器、激光器件等光电子及新能源领域迅速成为研究热点[1]。其中,低维(零维、一维、二维)卤化物钙钛矿由于其独特的量子限制效应,相较于三维钙钛矿表现出更高的激子结合能(通常可达几十至几百 meV)、更优异的环境稳定性及独特的光致发光特性,在新型发光器件、柔性传感器、生物成像及光催化等领域展现出不可替代的应用潜力[2]。然而,目前研究最为广泛的传统铅基卤化物钙钛矿(如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$ ),因所含铅离子具有较强的毒性,会对生态环境及人体健康造成严重危害,同时其水热稳定性与空气稳定性较差,这些固有缺陷严重限制了其实际应用[3]。因此,开发低毒性、高环境稳定性且保持优异光电性能的低维无铅卤化物钙钛矿,已成为当前钙钛矿材料领域的研究热点。

在众多无铅钙钛矿候选材料中,铯铜卤化物钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  作为典型的低维钙钛矿,凭借其独特的结构与性能优势,受到研究者的广泛关注。在  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的晶体结构中,  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$  阴离子簇被  $\text{Cs}^+$  阳离子通过离子键完全隔离[4],形成彼此独立的“分子级”发光单元,这种特殊的结构使得材料具有极低的毒性(铜元素毒性远低于铅,且碘元素环境相容性良好)、优异的空气与水热稳定性,同时赋予其独特的自陷激子(Self-Trapped Excitons, STEs)宽带发射特性[5]。STEs是低维钙钛矿中一种重要的光物理现象,其形成源于激子与晶格振动的强耦合作用,激子被晶格畸变形成的势阱捕获后发生辐射复合,直接决定了材料的发光效率、光谱宽度及发光寿命[6],深入研究  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  中 STEs 的形成机制、辐射复合过程及其调控方法,对推动其在高性能光电器件中的实际应用具有重要的理论与实际意义[7]。

高压技术作为一种清洁、无化学污染且精准可控的材料性能调控手段,无需引入外来杂质,可通过外部压力精准压缩材料原子间距离、改变晶体结构参数(如键长、键角、晶格畸变程度)及电子态分布(如轨道杂化、带隙结构),进而实现对材料光学、电学、磁学等物理特性的有效调控[8]。同时,高压技术为探索极端条件下材料的结构演变与光物理机制提供了独特的实验途径,有助于发现常规条件下难以观测的新现象、新机制。对于低维钙钛矿而言,其晶体结构的维度特性使其对压力极为敏感,压力可显著调控其晶格畸变程度,进而影响激子的形成、迁移、捕获与复合过程,最终实现对材料发光行为的精准调控[9]。

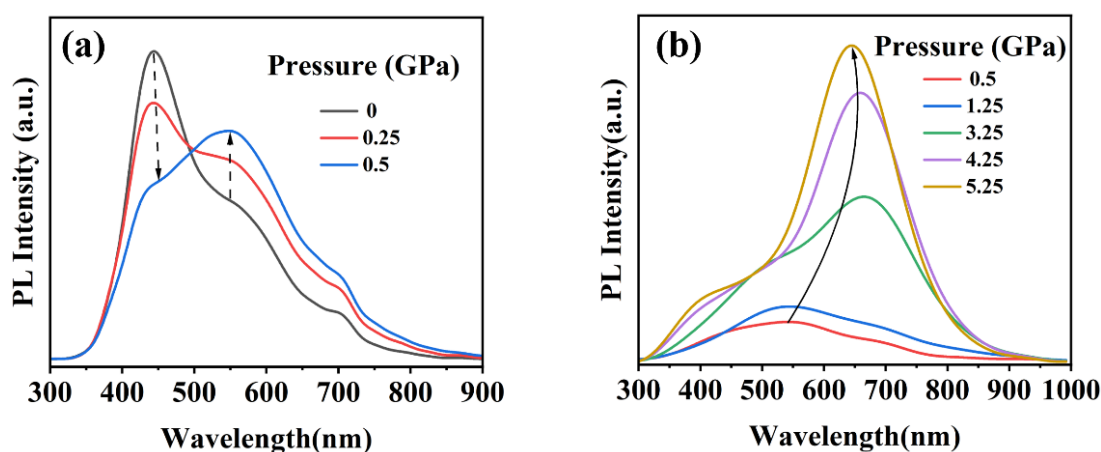
本文以低维无铅卤化物钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  为研究对象, 采用金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC)高压实验装置结合原位荧光光谱表征技术, 系统研究其在高压条件下的光致发光行为, 重点探究压力对  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  发光强度、发射峰位、光谱形状的调控规律, 深入阐明晶格畸变与自陷激子发射之间的内在关联, 揭示压力调控  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  发光特性的微观机制。本研究不仅可为理解低维无铅钙钛矿在极端高压条件下的结构演变与光物理机制提供重要的参考, 也为设计、制备高性能无铅钙钛矿光电器件提供新的思路。

## 2. 实验方法

选用高纯度 CsI 与 CuI 作为前驱体。在惰性气氛保护下, 将前驱体溶于氢碘酸(HI)中, 并加入次磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )作为还原剂以防止氧化, 随后在  $150^\circ\text{C}$  的油浴中搅拌反应, 形成荧光粉材料。所得产物经异丙醇反复洗涤、离心纯化后, 于  $60^\circ\text{C}$  真空干燥, 最终获得微晶粉末样品。高压实验采用砧面直径为  $400\ \mu\text{m}$  的对称式 DAC 装置。密封垫片选用 T301 不锈钢片, 直径约  $100\ \mu\text{m}$ , 厚度约  $60\ \mu\text{m}$ 。实验中, 将  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  粉末与红宝石球共同装入腔体以考察其准静水压响应, 压力值通过实时监测红宝石荧光峰的位移进行标定。

## 3. 结果与讨论

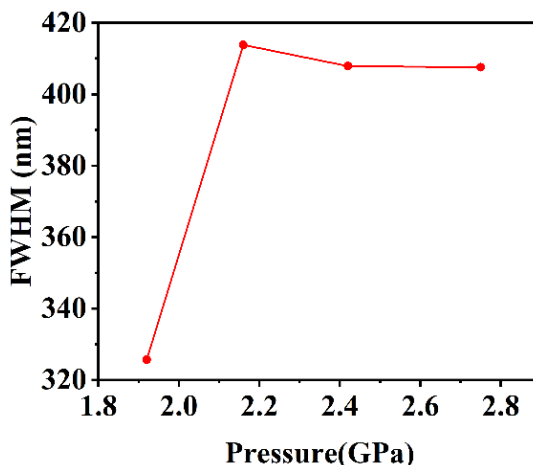
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的高压荧光(PL)光谱如图 1 所示, 本实验施加的最高压力为 5.25 GPa。由图 1(a)可见, 在 0~0.5 GPa 压力区间内, 420 nm 附近的初始发射峰峰强呈逐渐减弱趋势, 且峰位伴随轻微蓝移; 与此同时, 550 nm 左右低能区的发射峰峰强度随压力升高逐步增强。上述现象的产生, 推测与  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的柔性晶格及低维结构特性相关——在压力作用下, 材料晶格发生结构畸变, 进而导致 STEs 的能量状态发生显著改变, 最终引发发射峰的强度与峰位变化[10]。值得注意的是, 高压条件下  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的 PL 发射曲线呈现不对称特征, 且整体向低能区倾斜。Jin 等人的研究表明, 该类现象与 STEs 的形成密切相关, 且 STEs 的形成效率与材料维度显著相关, 维度越低, STEs 的形成效率越高[11], 这为解释本实验中低能区发射峰的增强提供了理论支撑。



**Figure 1.** (a) PL spectra in the pressure range of 0~0.5 GPa; (b) PL spectra in the pressure range of 0.5~5.25 GPa  
**图 1.** (a) 0~0.5 GPa 压力范围内的 PL 光谱; (b) 0.5~5.25 GPa 压力范围内的 PL 光谱

当压力进入 0.5~5.25 GPa 区间后,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的 PL 荧光峰强度呈现显著增强趋势(如图 1(b)所示)。已有研究证实, 钙钛矿类材料的发光性能与晶体中八面体的结构特征密切相关, 八面体的结构畸变或构型变化会直接调控材料的发光强度[12], 因此本实验中 PL 峰强的显著提升, 可归因于高压诱导的晶体结构

转变。类似的高压 PL 光谱变化规律在其他卤化物材料中也有报道：Zhang 等人研究高压下  $\text{PEA}_4\text{AgBiBr}_8$  的 PL 光谱时发现，在 0~8.3 GPa 压力区间内，其 PL 光谱强度呈现持续增强趋势[13]；Li 等人则发现， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  在 0~3.34 GPa 压力范围内 PL 光谱强度逐渐增强，但当压力超过该范围后，发射强度开始逐步下降[14]。与上述材料相比， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  在 0~5.25 GPa 全压力区间内，不仅表现出发射峰向低能区的规律性转移，还呈现出稳定的发射强度增强现象，这一特性也体现了其独特的高压结构稳定性与发光调控特性。



**Figure 2.** FWHM of PL peak under different pressures  
**图 2.** 荧光峰的半高宽随压力变化的曲线

宽带发射是指单一组分材料实现覆盖整个可见光谱的连续发光，作为一种极具应用潜力的光学特性，其相关机制与调控规律已成为研究热点。图 2 为  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  荧光峰半高宽随压力的变化曲线，由图可知，当压力高于 2 GPa 时，样品出现明显的宽带发射现象。已有研究表明，在金属卤化物钙钛矿材料中，柔软的晶格结构与强烈的电子 - 声子耦合作用是 STEs 形成的关键条件，而 STEs 的形成正是产生大斯托克斯位移宽带发射的核心原因[5]。具体而言，该宽带发射源于 STEs 的辐射复合过程，此过程中会伴随瞬时弹性晶格畸变，进而降低激发态体系的能量，最终形成连续的宽带发射信号。对于  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  微晶而言，其高压诱导宽带发射现象的产生，主要归因于  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$  基团的协同倾斜作用，该结构变化直接调控了材料的电子跃迁特性，进而影响其宽带发射的强度与光谱特征[15]。

#### 4. 结论

本文采用金刚石对顶砧高压装置结合原位荧光光谱技术，研究了低维无铅卤化物钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  在高压下的光致发光行为。实验结果表明，压力对  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的发光特性具有调控作用。当压力低于 0.5 GPa 时，发射曲线呈现不对称形状并向低能区倾斜，这归因于压力诱导的晶格畸变促进了 STEs 的辐射复合。在 0.5~5.25 GPa 压力范围内，材料出现明显的发射增强，发光强度随压力升高持续增大，并在 5.25 GPa 时达到峰值。当压力超过 2 GPa 后，宽带发射开始出现，表明压力可有效激发宽带发光。上述现象表明，压力能够精确调控  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  中  $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$  簇的畸变程度，进而调制 STEs 的能量分布与发射效率。

#### 参考文献

- [1] Park, J., Ban, T. and Choi, D. (2011) Organic LEDs Combined with Inorganic LEDs. *Journal of Lightwave Technology*, **29**, 2684-2689. <https://doi.org/10.1109/jlt.2011.2161975>
- [2] Lin, H., Zhou, C., Tian, Y., Siegrist, T. and Ma, B. (2017) Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS*

- Energy Letters*, **3**, 54-62. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00926>
- [3] Meng, W., Wang, C., Xu, G., Luo, G. and Deng, Z. (2024) Alkylammonium Halides for Phase Regulation and Luminescence Modulation of Cesium Copper Iodide Nanocrystals for Light-Emitting Diodes. *Molecules*, **29**, Article 1162. <https://doi.org/10.3390/molecules29051162>
- [4] Li, Z., Li, K., Gao, F., Chen, Y., Li, W. and Bu, X. (2024) Giant Emission Enhancement from Hybrid Manganese Bromide via Pressure-Induced Band-Edge Carrier Reconfiguration. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article 2313683. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313683>
- [5] Jiang, F., Wu, Z., Lu, M., Gao, Y., Li, X., Bai, X., *et al.* (2023) Broadband Emission Origin in Metal Halide Perovskites: Are Self-Trapped Excitons or Ions? *Advanced Materials*, **35**, Article 2211088. <https://doi.org/10.1002/adma.202211088>
- [6] Fang, Y., Zhang, L., Wu, L., Yan, J., Lin, Y., Wang, K., *et al.* (2019) Pressure-Induced Emission (PIE) and Phase Transition of a Two-Dimensional Halide Double Perovskite (BA)<sub>4</sub>AgBiBr<sub>8</sub> (BA = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 15249-15253. <https://doi.org/10.1002/anie.201906311>
- [7] He, Y., Zheng, K., Henry, P.F., Pullerits, T. and Chen, J. (2022) Direct Observation of Size-Dependent Phase Transition in Methylammonium Lead Bromide Perovskite Microcrystals and Nanocrystals. *ACS Omega*, **7**, 39970-39974. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04503>
- [8] Cheng, Z., Zhang, J., Lin, L., Zhan, Z., Ma, Y., Li, J., *et al.* (2023) Pressure-Induced Modulation of Tin Selenide Properties: A Review. *Molecules*, **28**, Article 7971. <https://doi.org/10.3390/molecules28247971>
- [9] Zou, B., Han, Y., Yang, Z., Wang, Q., Wang, G., Zhang, G., *et al.* (2024) Pressure-Induced Emission Enhancement: A Review. *APL Materials*, **12**, Article 030601. <https://doi.org/10.1063/5.0198102>
- [10] Shi, Y., Fu, Y., Ma, Z., Zhao, D., Wang, K., Xiao, G., *et al.* (2023) Pressure Regulating Self-Trapped States toward Remarkable Emission Enhancement of Zero-Dimensional Lead-Free Halides Nanocrystals. *Small*, **19**, Article 2300455. <https://doi.org/10.1002/smll.202300455>
- [11] Jin, Y., Rusishvili, M., Govoni, M. and Galli, G. (2024) Self-Trapped Excitons in Metal-Halide Perovskites Investigated by Time-Dependent Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **15**, 3229-3237. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.4c00209>
- [12] Postorino, P. and Malavasi, L. (2017) Pressure-Induced Effects in Organic-Inorganic Hybrid Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 2613-2622. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00347>
- [13] Zhang, L., Li, S., Sun, H., Jiang, Q., Wang, Y., Fang, Y., *et al.* (2023) Revealing the Mechanism of Pressure-Induced Emission in Layered Silver-Bismuth Double Perovskites. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202301573. <https://doi.org/10.1002/anie.202301573>
- [14] Li, R., Wang, R., Yuan, Y., Ding, J., Cheng, Y., Zhang, Z., *et al.* (2021) Defect Origin of Emission in CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> and Pressure-Induced Anomalous Enhancement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 317-323. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c03432>
- [15] Shen, P., Vogt, T. and Lee, Y. (2020) Pressure-Induced Enhancement of Broad-Band White Light Emission in Butylammonium Lead Bromide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 4131-4137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01160>