

压力调控无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的光学性质研究

崔钧涵, 刘畅, 江俊儒*

辽宁科技大学理学院, 辽宁 鞍山

收稿日期: 2026年9月23日; 录用日期: 2026年10月19日; 发布日期: 2026年10月28日

摘要

无铅钙钛矿因其环境友好、储量丰富和独特的光物理性质而备受关注。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 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料在高压下的光致发光性质, 并结合第一性原理密度泛函理论(DFT)计算来阐明电子能带结构性质。当压力从0 GPa增加到3.0 GPa时, 发射峰蓝移。卸压发射峰红移。压力对电子-声子耦合强度的调控作用是产生压致荧光变色现象的原因。本文为理解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, 高压, 光致发光, 自陷激子

Study on the Optical Properties of Lead-Free Perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ under Pressure Control

Junhan Cui, Chang Liu, Junru Jiang*

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

Received: September 23, 2026; accepted: October 19, 2026; published: October 28, 2026

Abstract

Lead-free perovskites have attracted significant attention due to their environmental friendliness, abundant reserves and unique photophysical properties. In this study, a diamond anvil cell high-pressure experimental setup was used in conjunction with in situ fluorescence spectroscopy to investigate the photoluminescence properties of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystalline material under high pressure. Combined with first-principles density functional theory (DFT) calculations, the electronic band structure properties were clarified. When the pressure increased from 0 GPa to 3.0 GPa, the emission peak blueshifted. Upon depressurization, the emission peak redshifted. The modulatory effect of pressure

*通讯作者。

文章引用: 崔钧涵, 刘畅, 江俊儒. 压力调控无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的光学性质研究[J]. 材料科学, 2026, 16(10): 184-188.
DOI: 10.12677/ms.2026.1610203

on the strength of electron-phonon coupling is the cause of the pressure-induced fluorescence color-change phenomenon. This study provides insights into the high-pressure luminescence behavior in copper-based halides and serves as a reference for the development of stable, pressure-responsive luminescent materials.

Keywords

Halide Perovskites, 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

钙钛矿材料因其众多独特的性质和广泛的应用而成为研究热点[1]。在众多钙钛矿材料中，铅基卤化物钙钛矿由于其优越的光电性能而引起了广泛关注。它们不仅具有优异的光学性质，如可调谐的发射光谱和低缺陷密度，还具有制造成本低和生长工艺简单等优点[2] [3]。然而，大量研究表明，铅基钙钛矿在室温下存在结构不稳定、易分解以及对环境有毒等问题，这一关键缺陷严重制约了其在太阳能电池和相关器件中的应用[4]。因此，开发低毒性、高环境稳定性且保持优异光电性能的无铅卤化物钙钛矿，已成为当前钙钛矿材料领域的研究热点。

在众多无铅发光材料中， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 由于其高发光效率、低加工成本和优异的化学稳定性而备受关注。该材料表现出较大的斯托克斯位移，这是高度局域化的 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^{3-}$ 团簇中的自陷激子(STEs)发射的典型特征[5] [6]。由于 STEs 发射对晶格环境敏感，高压成为探究这种耦合关系的理想实验手段。作为一种纯净的热力学参数，压力可在不引入化学杂质的情况下调节原子间距，从而实现对 STEs 发射特性的系统性调控。

本文以无铅卤化物钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料为研究对象，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，研究了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶的压力诱导光致发光(PL)特性。分析压力对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 发光强度、发射峰位的调控规律，揭示压力调控 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 发光特性的微观机制。本研究证明了在无铅卤化物体系中存在连续可调且可逆的压力诱导荧光调谐现象，为新型发光器件的设计提供了理论依据。

2. 实验方法

通过将 CsCl 和 CuCl_2 放入三口瓶中，制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 前驱体。随后，加入由盐酸、去离子水和磷酸组成的混合溶液。将混合物置于油浴中加热至 90°C ，并持续搅拌直至溶质完全溶解。自然冷却至室温后，瓶底形成透明的片状单晶。收集这些单晶，用乙醇洗涤，并在 40°C 下干燥。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 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 粉末与红宝石球共同装入腔体以考察其准静水压响应，压力通过实时监测红宝石荧光峰的位置进行标定。

3. 结果与讨论

图 1 为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶在 0~3 GPa 下的高压荧光(PL)光谱和色标图。如图 1(a)所示， $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶常

压下发射峰位于 516 nm 处, 呈现青绿色荧光。在加压过程中, PL 峰位蓝移, 电子-声子耦合强度随着压力的增加而不断降低, 使自陷态能级增加。同时脱离自陷态的活化能垒减小, 使 STEs 更容易退回到束缚激子态。稳定 STEs 数量的减少是 PL 荧光发射峰强度的降低的主要原因[7]。当压力为 3.0 GPa 时, PL 峰位于 495 nm, 呈现蓝色荧光。在整个过程中发射峰仍然保持在可见光谱(400~650 nm)范围内, 证明该材料可以在该压力范围内保持光学活性。图 2(b)所示的色标图进一步佐证了这种光谱演化。

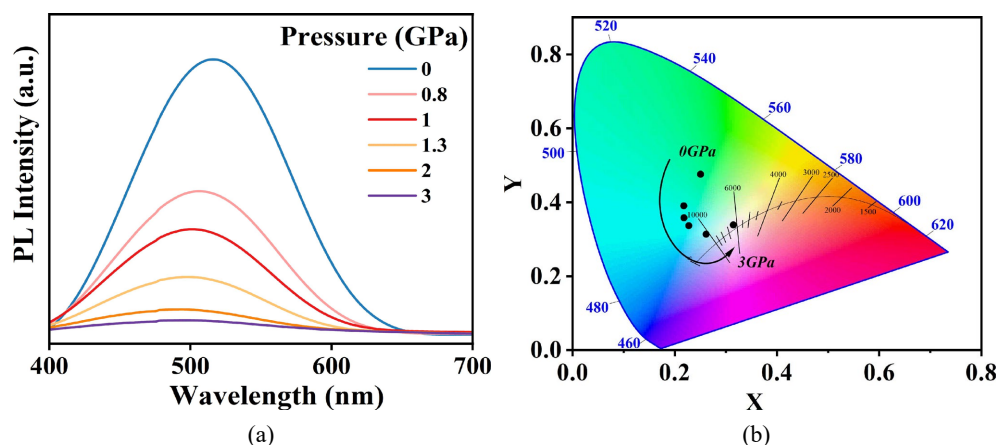


Figure 1. (a) Evolution of the PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals under compression to 3.0 GPa; (b) Chromaticity coordinate (CIE) changes under pressure

图 1. (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶在 3.0 GPa 下的 PL 光谱演化; (b) 加压下的色度坐标(CIE)变化

较低的压力范围可能使材料处于弹性变形阶段, 从而在卸压后部分恢复晶格结构[8], 导致 PL 荧光峰强度增大。这也反映了该材料在低压区间内的光学响应表现出一定的可逆性[9]。在卸压过程中, PL 峰位红移(图 2(a))。在 2.5 GPa 时, 发射峰中心位于 490 nm 处, 对应于青色光谱区。随着压力的降低, 峰值位置逐渐向 529 nm 移动, 对应于绿色光谱区(图 2(b))。

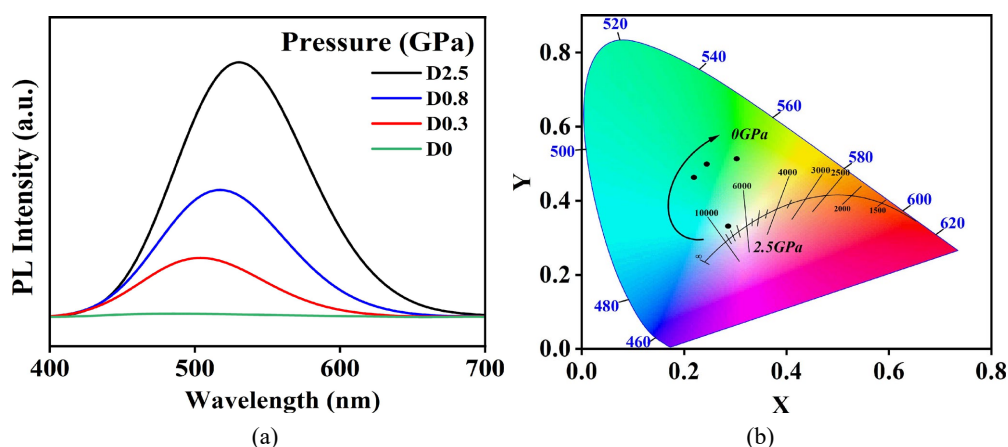


Figure 2. (a) Evolution of the PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals during decompression to 0 GPa; (b) CIE changes during pressure relief process

图 2. (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶在卸压至 0 GPa 时的 PL 谱演化; (b) 卸压过程中 CIE 变化

如图 3(a)所示, 在没有外部压力的情况下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶的光学带隙为 2.41 eV。为了进一步证实这一实验结果, 采用第一性原理密度泛函理论(DFT)计算研究了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 在 0 GPa 下的电子能带结构。如

图 3(b)所示, 利用 Material studio 软件计算的能带结构显示价带顶(VBM)和导带底(CBM)均位于 Γ 点, 证实 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 为直接带隙半导体, 理论上有利于高效的辐射复合[10]。DFT 计算得到的带隙为 2.45 eV, 与实验计算的光学带隙 2.41 eV 较为吻合。图 3(c)显示 3 GPa 下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶的光学带隙为 2.51 eV。DFT 计算 3 GPa 下电子带隙为 2.55 eV (图 3(d))。电子带隙变大进一步验证加压下 PL 荧光峰位蓝移。

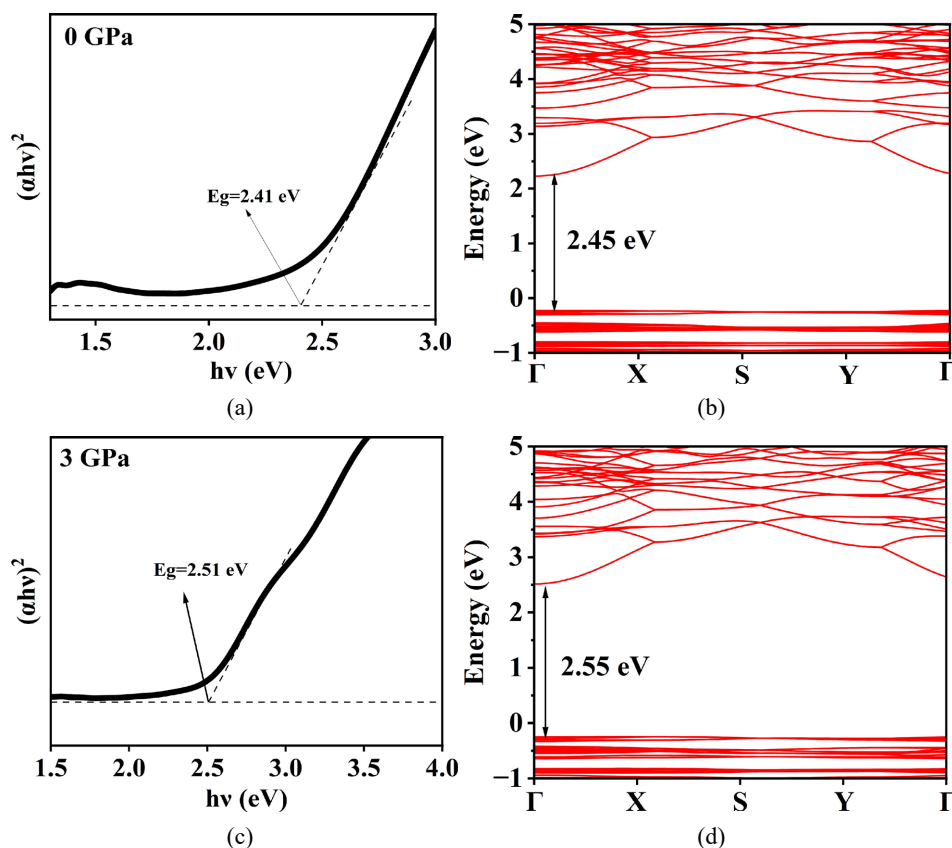


Figure 3. (a) Optical band gap of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals at 0 GPa; (b) Electronic band structure of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ at 0 GPa; (c) Optical band gap of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ microcrystals at 3 GPa; (d) Electronic band structure of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ at 3 GPa

图 3. (a) 0 GPa 压力下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶的光学带隙; (b) 0 GPa 下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的电子能带结构; (c) 0 GPa 压力下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶的光学带隙; (d) 0 GPa 下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的电子能带结构

4. 结论

本文研究了无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶材料的压力诱导光致发光性质。加压下, 发射峰从 0 GPa 时的 516 nm 连续蓝移至 3.0 GPa 时的 495 nm, 而在卸压条件下, 发射峰从 490 nm 红移至 529 nm, 显示了材料的光学可逆性。荧光变色现象归因于是压力对电子-声子耦合强度的调控作用。DFT 计算证实了材料的直接带隙性质。这些发现表明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 微晶中存在明显的压致变色响应, 为进一步探索无铅金属卤化物光学性质提供了理论依据。

基金项目

本文系 2025 年辽宁科技大学研究生科技创新项目“压力调控无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的光学性质研究” (项目负责人: 崔钧涵, 项目编号: LKDYC202528)、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” (项目负责人: 刘畅)研究成果。

参考文献

- [1] Chen, Q., Wang, C., Wang, K., Su, Y., Dong, G. and Yan, H. (2026) Zero-Dimensional Lead-Free Halide Perovskites: From Structural Design to Optoelectronic Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **14**, 14751-14787. <https://doi.org/10.1039/d5ta10199a>
- [2] Soltani, S., Hjiri, M., Ahmed, N.I.A., Jbeli, A., Aldukhayel, A.M. and Althumairi, N.A. (2025) Metal Halide Perovskites for Energy Applications: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *RSC Advances*, **15**, 21811-21837. <https://doi.org/10.1039/d5ra02730f>
- [3] Roccanova, R., Yangui, A., Nhalil, H., Shi, H., Du, M. and Saparov, B. (2019) Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield in Blue-Emitting Cs₃Cu₂Br_{5-x}I_x (0 ≤ x ≤ 5). *ACS Applied Electronic Materials*, **1**, 269-274. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00015>
- [4] Li, C., Liu, M., Xu, X. and Mo, H. (2026) Perovskite Materials for Multifaceted Energy Applications: From Fundamental Properties to Industrialization Challenges. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **202**, Article ID: 110199. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.110199>
- [5] Wang, H., Li, W., Wang, K., Yin, H., Mao, X. and Zhang, R. (2024) Turning Self-Trapped Exciton Emission via Sb³⁺ Doping in Zero-Dimensional Hybrid Indium Chloride for X-Ray Scintillation. *Journal of Luminescence*, **269**, Article ID: 120507. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120507>
- [6] Luo, Z., Li, Q., Zhang, L., Wu, X., Tan, L., Zou, C., *et al.* (2019) 0D Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br, and Cl) Nanocrystals: Colloidal Syntheses and Optical Properties. *Small*, **16**, Article ID: 1905226. <https://doi.org/10.1002/sml.201905226>
- [7] Gao, F., Qin, Y., Li, Z., Li, W., Hao, J., Li, X., *et al.* (2024) Unusual Pressure-Induced Self-Trapped Exciton to Free Exciton Transfer in Chiral 2D Lead Bromide Perovskites. *ACS Nano*, **18**, 3251-3259. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c09756>
- [8] 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>
- [9] Gao, J., Guo, Y., Zhang, X., Liu, L., Li, H., Cheng, Z., *et al.* (2025) Phonon Involved Photoluminescence of Mn²⁺ Ions Doped CsPbCl₃ Micro-Size Perovskite Assembled Crystals. *Advanced Science*, **12**, e2413402. <https://doi.org/10.1002/advs.202413402>
- [10] Ali, M.L., Khan, M., Al Asad, M.A. and Rahaman, M.Z. (2023) Highly Efficient and Stable Lead-Free Cesium Copper Halide Perovskites for Optoelectronic Applications: A DFT Based Study. *Heliyon*, **9**, e18816. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18816>