

高压下无机金属卤化物钙钛矿 CsMnCl_3 的结构和光学性质*

张颖龙^{1, 2}, 贾曙帆^{1, 2}, 戴宁^{1, 2}, Rahman Saqib^{1, 2}

(1. 国科大杭州高等研究院, 浙江 杭州 310024;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 金属卤化物钙钛矿因其卓越的光电转换效率与低成本制备优势而备受瞩目。锰 (Mn) 基金属卤化物钙钛矿 CsMnCl_3 因其在自旋电子学、磁效应等方面的应用价值而受到关注。深入理解其结构-性能关系, 尤其是在极端条件下的演化行为, 对于开发稳定高效的新型钙钛矿材料及拓展其应用场景至关重要。为此, 采用金刚石压砧技术, 结合高压原位光致发光光谱、吸收光谱、拉曼光谱、X 射线衍射以及第一性原理计算, 对锰基金属卤化物钙钛矿 CsMnCl_3 的结构和光学性质进行了系统性的研究。结果表明, 常压下 CsMnCl_3 结晶于 $R\bar{3}m$ 空间群, 在约 0.9 GPa 时发生结构相变, CsMnCl_3 的光致发光强度显著增强约 8.4 倍。在 0~32.2 GPa 的压力范围内, 光学带隙随压力升高逐渐减小约 28%。研究成果为优化锰基钙钛矿材料的高压稳定性能、拓展其在极端条件下的功能应用提供了理论支撑与实验依据, 同时丰富了对高压下金属卤化物钙钛矿的基础认知。

关键词: 高压; 荧光增强; 锰基卤化物钙钛矿; 相变

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

金属卤化物钙钛矿是一类具有 ABX_3 型晶体结构的半导体材料, 其中 A 为一价阳离子, B 为二价阳离子, X 为卤素阴离子。在过去的十年中, 金属卤化物钙钛矿因其卓越的光学特性及低廉的制备成本引起了研究人员的极大关注, 并在不同领域得到了应用, 包括钙钛矿太阳能电池 (PSC)^[1-3]、发光二极管 (LED)^[4,5]、晶体管^[6]和光电探测器^[7]。通过施加外部条件来动态调控材料的结构和光学特性已成为常用的手段。静水压力作为一种独特且“干净”的方式, 可以在不引入化学无序的情况下探索结构和性质的关系, 从而研究晶格电子耦合和相变的物理机制。目前, 吉林大学团队通过压力调控二维卤化物双钙钛矿 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ^[8]、铅基卤化物钙钛矿 CsPbBr_3 ^[9]、 Cs_4PbBr_6 ^[10] 等钙钛矿材料的结构和光学性质。常压下几乎不发光的 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 在 2.5 GPa 时出现了荧光峰, 这是 $[\text{AgBr}_6]^{5-}$ 和 $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ 八面体间旋转导致的激子自捕获引起的, 对应了从单斜相 $C2/m$ 到单斜相 $P2_1/c$ 的结构转变。 Cs_4PbBr_6 的 PL 强度在约 3.01 GPa 时突然增强, 主要可归因于电子-声子耦合强化和缺陷抑制。而 CsPbBr_3 的 PL 强度随着压力的增加却逐渐减小, 这是压力诱导的晶体非晶化导致非辐射复合过程增强引起的。这些现象有力地说明了压力对卤化物钙钛矿的晶格结构和光学性质的有效调控。

CsMnCl_3 是一种具有面共享 $[\text{MnCl}_6]^{4+}$ 八面体的钙钛矿材料, 这种结构赋予其独特的电子特性和磁性行为。锰离子常被用于半导体掺杂剂, 具有与铅元素相似电子排布。锰离子的替代降低了环境毒性, 并显著提高了晶格结构强度^[11]。此外, 它还具备易于合成、无毒、稳定性好、成本低等特点。早在上个世纪, 许多研究者已经对 CsMnCl_3 的晶体结构、磁学性质和发光性质进行了研究。

*收稿日期: 2026-01-22; 修回日期: 2026-03-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFA1608701); 杭州市领军型创新创业团队 (TD2020002)

通信作者: 张颖龙 (2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下金属卤化物钙钛矿物性研究. E-mail: zhangyinglong23@mailsucas.ac.cn

Kennedy 等^[12]通过单晶衍射相机对 CsMnCl₃ 的晶体结构进行了研究。Lim 等^[13,14]利用 CsMnCl₃ 单晶对温度依赖的 ¹³³Cs 原子的核磁共振行为进行了研究。Kambli 等^[15]通过激光光谱技术研究了其不同温度下的光学吸收和荧光性质。在最近的报道中,这种化合物已被应用于 X 射线成像、X 射线检测、X 射线显示屏、异质结器件、LED 芯片、近红外发光等领域^[16-21]。Guan 等^[16]合成了具有优异的 X 射线闪烁性能的 CsMnCl₃ 单晶,从而实现了高质量 X 射线成像。Shui 等利用 CsMnCl₃ 的发光特性制备了一种异质结器件,并应用于阳光转换薄膜^[17]。Liang 等人制备了一种基于 CsMnCl₃ 的层状 X 射线探测器,其具有超低检测限和较强的环境稳定性^[19]。最近的理论研究预测, CsMnCl₃ 表现出稳定的反铁磁序,并且在低维形式下没有显示出任何相变,这证实了其晶格结构稳定性^[22]。CsMnCl₃ 固有的反铁磁行为使之成为光电子学和自旋电子学应用的有力候选者,且其环保的无铅结构表明其可用于商业生产。然而,尽管锰基钙钛矿 CsMnCl₃ 展现出巨大潜力,其在极端压力条件下的结构演化与光学响应机制仍未被探索,限制了对其物理性质的深入理解及稳定性的进一步优化。

本研究通过金刚石对顶砧技术,结合高压原位 X 射线衍射、光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱以及第一性原理计算,首次对锰基金属卤化物钙钛矿 CsMnCl₃ 进行了系统性的研究。研究发现, CsMnCl₃ 在亚千兆压力条件 (<1 GPa) 下发生结构相变,实现了显著的 PL 增强。在整个加压过程中, CsMnCl₃ 的光学带隙减小了约 28%。值得强调的是,该样品在承受高达 60 GPa 压力时仍未完全非晶化,展现出优异的结构稳定性,是目前首例在 60 GPa 压力前仍能保持晶格稳定的金属卤化物钙钛矿材料。CsMnCl₃ 可调的荧光性能以及晶体结构稳定性,为其在钙钛矿太阳能电池、LED、光电探测器等领域的应用提供了新的可能性,为后续对金属卤化物钙钛矿的研究开辟了全新的探索维度。

1 实验方法

1.1 样品制备

将 0.0744 g (0.376 mmol) 的 MnCl₂·4H₂O、1.335 g (1.5 mL) 的油酸、0.405 g (0.5 mL) 油胺和 7.9 g (10 mL) 的 1-十八烯加入 50 mL 三颈烧瓶中,于 120 °C 真空脱气 5 分钟,以除去残留的氧气和水分,并使四水合氯化锰前驱体完全溶解。随后,在氮气条件下将溶液升温至 140 °C,快速注入 0.8 mL、120 °C 的油酸铯前驱体溶液。在 140 °C 下保温 2 分钟后,冰浴冷却至室温。通过 8000 转/分钟离心 10 分钟收集 CsMnCl₃ 晶体。样品可储存于 5 mL 环己烷中,或用乙酸乙酯洗涤得到固体粉末以备后续使用。

为检验合成的样品物相纯度,使用 Bruker 光谱公司生产的 D8 Advance 系列 X 射线衍射仪(Cu 靶,波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)对常压下研磨后的 CsMnCl₃ 样品进行衍射分析。设置仪器的工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA。

1.2 高压实验

本研究所有高压实验均采用砧面直径为 200 μm 的金刚石对顶砧。针对原位光谱测试需求,选用 IIa 型金刚石以规避其荧光效应对光谱信号的干扰^[23]。实验所用 T301 不锈钢垫片经预压处理后厚度约为 40 μm 。通过激光打孔技术在垫片中心加工出直径约 120 μm 的圆孔作为样品反应腔。压力标定采用标准红宝石荧光法,传压介质为硅油。针对各压力点,每间隔约 10 分钟进行一次数据采集,以确保样品结构和光学性质发生动态演变。实验操作均在环境温度条件下,于真空手套箱内的光学显微镜下完成。

拉曼光谱与光致发光光谱数据均通过 Witec 公司生产的 Alpha 300 共聚焦显微拉曼光谱仪采集。采用 532 nm 激光作为激发光源,激光功率全程稳定在约 2 mW,以降低功率波动对信号强度的影响。设置采集单个光谱的积分时间为 60 s,积分次数为 2 次,以优化光谱分辨率及信噪比。PL 光谱采集时保持参数一致,仅调整光谱测量范围。数据采集前,以单晶硅的特征峰 (520.7 cm^{-1}) 为标准校准光谱系统,确保样品光谱的波数准确性。激光光斑直径约 2 μm ,每个压力点均选取同一样品位置测试,以保障数据可靠性。

吸收光谱实验采用 *Ocean Insight DH-2000-BAL* 卤素光源作为激发光源，光谱数据由 *Godzilla* 紫外可见光谱仪采集。每个压力点均对金刚石样品进行暗背景校正，以消除压力引起的金刚石信号干扰。

原位高压 X 射线衍射 (XRD) 实验于上海同步辐射光源 (SSRF) 的 BL17UM 光束线站进行。衍射数据通过 *Eiger2-X-16M* 高性能面探测器采集，实验波长 $\lambda = 0.4834 \text{ \AA}$ 。利用 *Dioplas* 软件对数据进行积分处理，从而获得衍射强度与衍射角的关系曲线。以 CeO_2 进行标样，对 X 射线探测系统的样品-探测器距离及关键几何参数进行了严格校准。

1.3 第一性原理计算方法

采用 VASP 程序进行了自旋极化的密度泛函理论 (DFT) 计算。使用广义梯度近似 (GGA) 框架下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函处理交换关联作用^[24]，同时采用投影缀加波赝势

(PAW) 方法，动能截断能设定为 450 eV，用于描述电子本征函数的展开。布里渊区积分采用以 Γ 点为中心的 $4 \times 4 \times 1$ Monkhorst-Pack k 点网格进行采样。所有原子位置均进行了充分弛豫，直至能量和力分别达到 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 和 0.02 eV/\AA 的收敛标准。为了考虑 Mn 原子局域 3d 轨道中的强库仑排斥作用，采用了 Dudarev 等人提出的 DFT+U 方法，Mn 的 U 校正值设定为 8.5 eV。此外，采用带有 Becke-Johnson 阻尼的色散校正 DFT-D3 方法来考虑长程相互作用^[25,26]。

2 实验结果与讨论

2.1 常压下 CsMnCl_3 的样品表征

图 1(a)展示了合成的样品在常压下的 XRD 结果。通过与 PDF 卡片进行对比可知，该样品在常压下属六方格子，与 PDF 卡片高度匹配，证明样品具有较高纯度。图 1(b)展示了常压条件下 CsMnCl_3 的光致发光光谱（激光波长 532 nm，功率 2 mW），其荧光峰位于约 663 nm 处，与之前已有的研究结果相符。

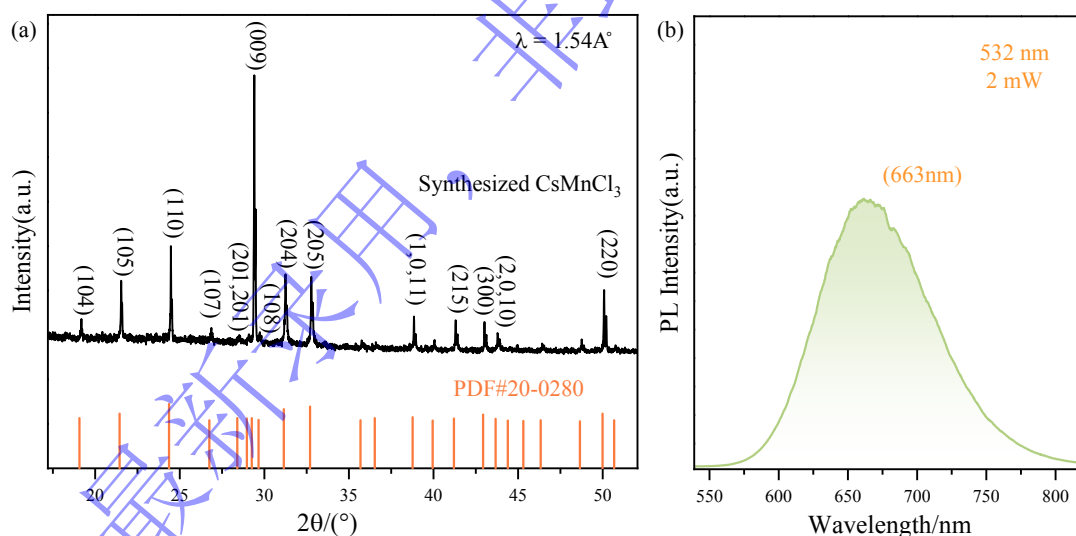


图 1 常压下 CsMnCl_3 的(a) XRD 谱，(b)光致发光光谱。

Fig.1 (a) XRD pattern; (b) photoluminescence spectrum of CsMnCl_3 under ambient conditions.

2.2 压力下 CsMnCl_3 的光学性质研究

为了研究锰基金属卤化物钙钛矿 CsMnCl_3 的荧光性质与压力之间的关系，我们进行了高压原位光致发光光谱 (PL) 测试，测试结果如图 2 所示。图 2(a)展示了 CsMnCl_3 样品在加压过程中的光致发光光谱。在常压条件下，该样品的 PL 强度相对较弱。随着压力的增加，PL 强度显著增加。在压力达到约 0.9 GPa 时，样品的 PL 强度达到最大值，其相对强度达到了常压条件下的 8.4 倍左右。当压力超过 0.9 GPa 时，样品的 PL 强度开始逐渐减弱。如图 2(a)中的插图所示，在后续加压至 58.6 GPa 的过程中，该样品的荧光强度继续逐渐减小，但仍未完全消失。当压力达到约 58.6 GPa 时，样品的荧光峰彻底消失，暗示着样品荧光的淬灭。图 2(b)展示了样品的荧光峰位置和相对荧光强度随

压力的变化。由图可知,样品的荧光强度在 0.9 GPa 时达到最大。在整个加压过程中,样品的荧光峰位置持续向更高的波长移动。在 20.4 GPa 时,样品的荧光峰位置在约 874 nm 处。从初始压力至 20.4 GPa,样品的荧光峰红移约 212 nm,从可见光波段调谐至近红外波段,展示了 CsMnCl₃ 巨大的光学可调谐性。图 2(c)展示了 0.9 GPa 压力下的吸收光谱和光致发光光谱。通过计算可知,样品具有约 382 nm 的斯托克斯位移,这与此前报道的材料特性一致^[27]。在加压至 0.9 GPa 的过程中,样品的半峰宽略微减小;超过 0.9 GPa 时,半峰宽逐渐增大。如图 2(d)所示,样品的显微照片展示了 CsMnCl₃ 显著的压致变色现象^[28]。样品在约 20.7 GPa 时,从透明变为绿色。当压力继续升至约 49.5 GPa 时,样品转为浅黄色。随着压力继续升高至 56 GPa 时,样品转为深黄色,这意味着材料的晶格畸变加剧,长程有序度降低。卸压后, CsMnCl₃ 的 PL 强度基本不变, PL 峰位置较为加压前的样品轻微红移(图 S1)。CsMnCl₃ 在常压下其 PL 强度弱,主要因非辐射复合占主导^[29]。当压力增至 0.9 GPa 时,晶格适度收缩抑制缺陷形成并提高其活性,同时增强 Mn²⁺ 的晶体场强度,促进自陷激子形成。超过 0.9 GPa 后,晶格过度压缩引发结构相变。然而过度畸变导致非辐射复合增强,PL 强度减弱,至 58.6 GPa 淬灭。

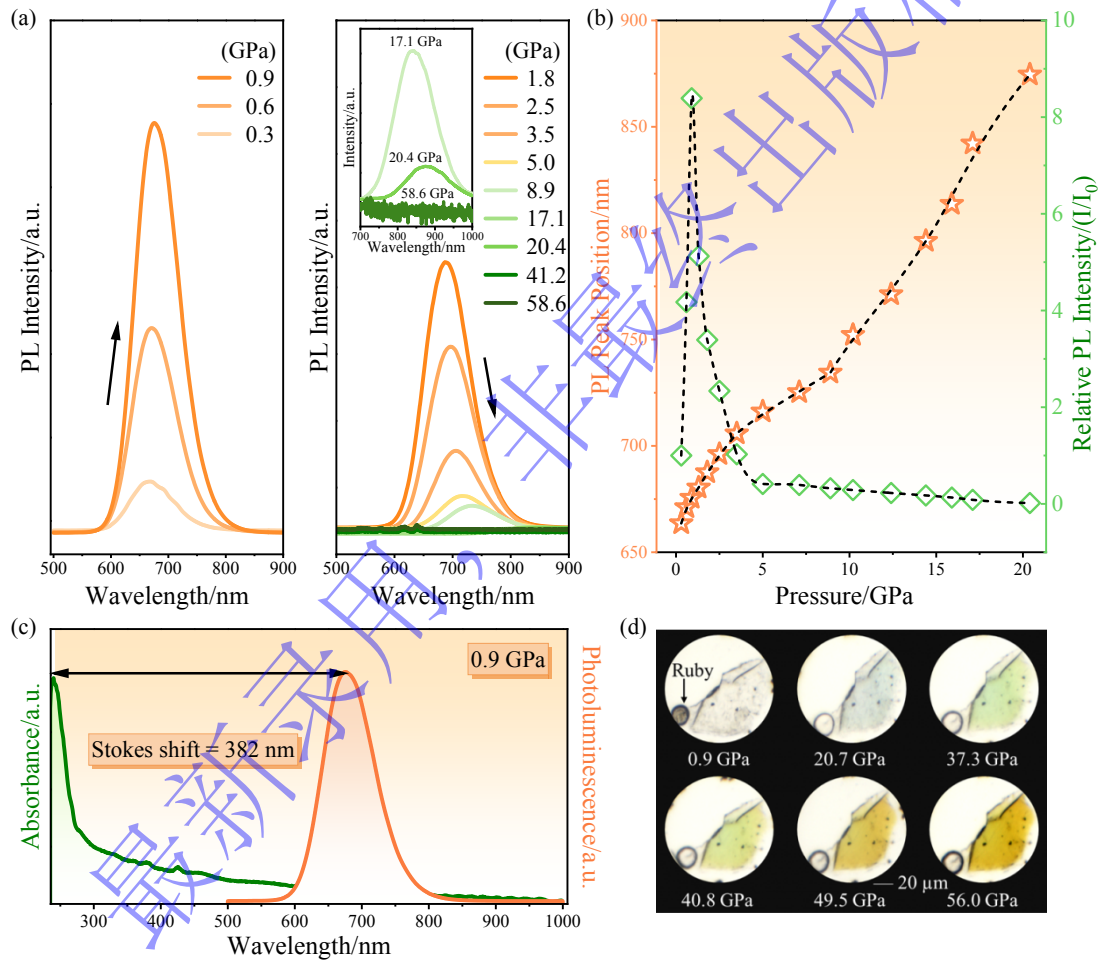


图 2 (a) 不同压力下 CsMnCl₃ 的原位 PL 光谱, (b) PL 峰位置 (橙色星形) 和相对 PL 强度 (绿色菱形) 随压力的演化, (c) CsMnCl₃ 在 0.9 GPa 下的吸收和 PL 光谱, 显示出较大的斯托克斯位移, 约 382 nm, (d) 选定压力下金刚石砧中 CsMnCl₃ 的光学显微照片, 显示了较大的压致变色性。

Fig.2 (a) In situ PL spectrum of CsMnCl₃ at different pressures; (b) Evolution of PL peak position (orange star shaped) and relative PL intensity (green rhombus shaped) under high pressures; (c) absorption and PL spectra of CsMnCl₃ at 0.9 GPa, showing significant Stokes shift about 382 nm; (d) optical micrographs of CsMnCl₃ in diamond anvil cell at selected pressures, showing significant piezochromism.

为了系统地理解样品在高压下的光学性质和带隙变化，测试了 CsMnCl₃ 高压原位吸收光谱。图 3(a)和图 3(b)展示了 CsMnCl₃ 样品在加压过程中的吸收光谱。在环境条件下，样品的吸收边位于约 269 nm 处。随着压力施加至约 0.9 GPa，样品的吸收边位置发生了轻微的蓝移。随着压力增加至 32.2 GPa，样品的吸收边持续红移至约 371 nm 处。使用 Tauc Plot 法外推获得 CsMnCl₃ 的光学带隙^[30]，将吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系转化为线性关系，具体公式为：

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 α 为吸光系数； $h\nu$ 为入射光子能量； E_g 为样品的光学带隙； n 为跃迁类型指数。

CsMnCl₃ 为直接带隙， n 取 $\frac{1}{2}$ 。如图 3(c)所示，CsMnCl₃ 在常压条件下为直接带隙，约为 4.6 eV。图 3(d)展示了加压过程的带隙演化。图 3(d)中的插图展示了样品在 0.3 GPa 至 1.2 GPa 之间带隙的变化。在 0.9 GPa 之前，样品的带隙略微增大，这可能是晶体场分裂导致的^[31]。当压力超过 0.9 GPa 时，样品的光学带隙逐渐减小，带隙的变化说明了相变的发生以及电子结构的转变。当压力达到 32.2 GPa 时，样品带隙减小至约 3.34 eV。卸压后 CsMnCl₃ 的吸收边与未加压前的样品吸收边位置基本不变（图 S1）。在整个加压过程中，CsMnCl₃ 的光学带隙减小了约 28%，表明了样品带隙的高可调性。

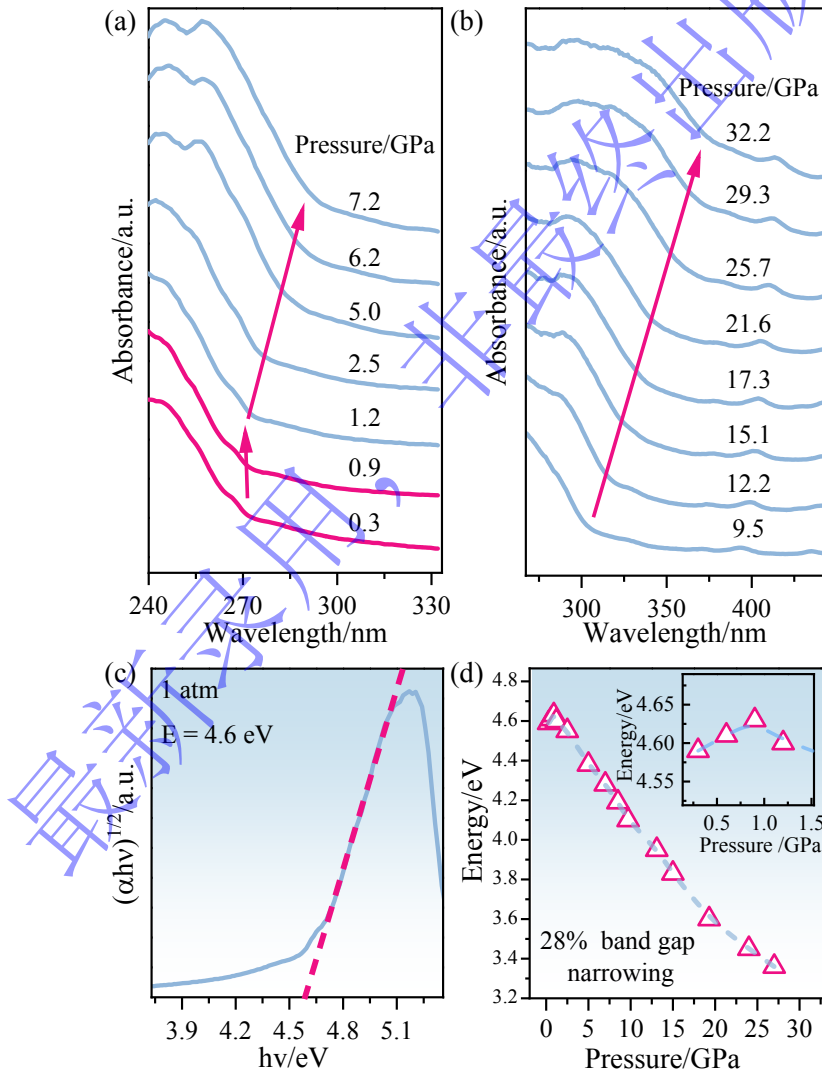


图 3 (a), (b) 加压过程中 CsMnCl₃ 的原位吸收光谱, (c) 常压条件下 CsMnCl₃ 的 Tauc Plot 计算结果, 约 4.6 eV, (d) 加压过程中 CsMnCl₃ 的带隙变化。

Fig.3 (a) and (b) In situ absorption spectrum of CsMnCl₃ during pressurization; (c) Tauc Plot results of CsMnCl₃ at atmospheric pressure, approximately 4.6 eV; (d) Band gap evolution of CsMnCl₃ during pressurization.

2.3 压力下 CsMnCl₃ 的结构研究

为了进一步理解 CsMnCl₃ 样品光学性质和结构演变的关系，进行了高压原位 X 射线衍射实验。图 4(a)展示了 CsMnCl₃ 在加压过程中的 XRD 谱，最高压力至 58 GPa。从图中可以看出，随着压力的增加，所有布拉格衍射峰均单调地向高角度移动，表明晶胞体积持续收缩。随着压力的增加，部分衍射峰出现消失、宽化与强度下降的现象，表明了晶体结晶度的下降。图 4(d)展示了 0.5 GPa 时的精修结果。其中，红色的线表示拟合数据，黑色的圆圈是实验数据，蓝色的线是实验数据和拟合数据之间的差值，黑色的垂直线表示相应的布拉格角， R_{wp} 为拟合加权方差因子， R_p 为拟合方差因子。精修结果显示，在压力达到 0.9 GPa 前，样品始终处于 $R\bar{3}m$ 空间群 (Phase I)，晶格参数 $a = b = 7.2328 \text{ \AA}$ ， $c = 27.2499 \text{ \AA}$ ，晶胞体积 $V = 1234.54 \text{ \AA}^3$ 。高压会导致晶体体积随压力的升高不断收缩，在这样的趋势下，晶体内部结构空间压缩，原子间距缩短，原子与原子之间的作用力会因距离的变化产生新的效果。压力的主要作用体现为晶格的致密化。这种适度的晶格压缩有效增强了晶体的刚性，减少了晶格振动引起的非辐射复合中心，从而解释了 PL 强度在 0.9 GPa 前的显著提升。此外，晶格收缩导致增强了磁交换相互作用，这与此时光学带隙呈现出的反常微增趋势相吻合，暗示了电子结构在此阶段受到晶体场效应的主导。当压力达到 0.9 GPa 时， 5.7° 和 6.9° 附近出现了新的衍射峰 (图 S2)，表明 CsMnCl₃ 发生了相变，进入了一个未确定的高压相 (Phase II)，与拉曼结果相符。0.9 GPa 前 CsMnCl₃ 八面体的轻微扭曲和倾斜促进了相变后带隙增大。当压力达到 20.5 GPa 时， 5.7° 和 6.9° 附近的衍射峰消失，部分衍射峰宽化，表明样品进入更致密的高压相 (Phase III)。在压力被完全释放后，XRD 谱恢复至最初的 $R\bar{3}m$ 空间群。在 20.5 GPa 至 58 GPa 的压力范围内，依旧可以观测到 5 至 20° 范围的所有衍射峰，表明晶体在此压力范围内依旧保持较好的晶体结构，晶体的高压稳定性较好。在该压力范围内，衍射峰依旧随压力的升高进行缓慢的蓝移，表明晶体的各向在持续压缩。

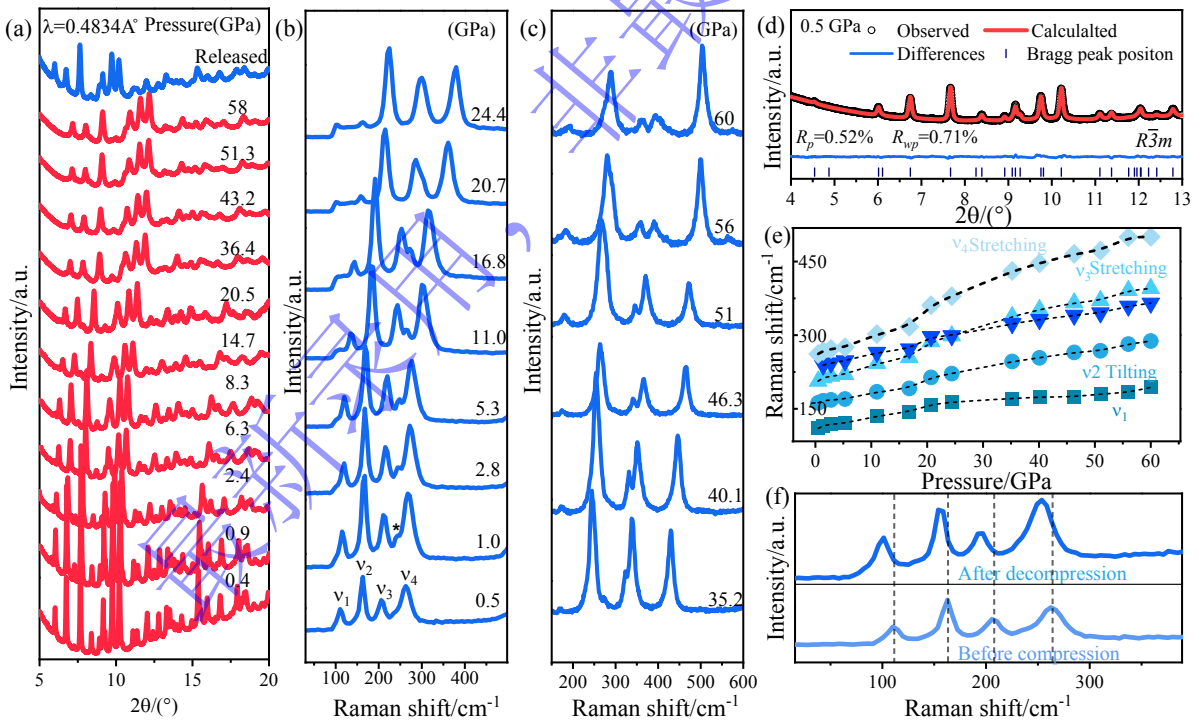


图 4 (a)加压过程中 CsMnCl₃ 的原位 XRD 谱, (b)和(c)加压过程中 CsMnCl₃ 的原位拉曼散射光谱, 压力最高至 60 GPa, (d) 0.5 GPa 时 XRD 的 Rietveld 精修结果, (e)拉曼峰位置随压力的变化曲线, (f) CsMnCl₃ 加压前和卸压后拉曼峰位置对比图, 显示出经过压力处理的样品拉曼峰位置均向低波数偏移。

Fig.4 (a) The in-situ XRD spectrum of CsMnCl₃ during the pressurization process; (b) and (c) in-situ Raman spectrum of CsMnCl₃ during the pressurization process; (d) Rietveld refinement result of XRD at 0.5 GPa; (e) Raman peak position

variation as a function of pressures and (f) comparison of Raman peak positions before and after pressurization of CsMnCl₃, showing that the Raman peak positions of the pressure treated samples are all shifted towards lower wavenumbers.

对 CsMnCl₃ 样品进行了高压原位拉曼光谱实验, 进一步证实了 CsMnCl₃ 样品在高压下发生的相变。图 4(b)和(c)展示了加压过程中 CsMnCl₃ 的拉曼光谱, 压力最高至 60 GPa。在常压条件下, CsMnCl₃ 在低频范围内有 $\nu_1(109.8 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(163.3 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_3(206.4 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_4(263.1 \text{ cm}^{-1})$ 四个拉曼振动模式。 ν_1 对应摇摆振动, 源于层间 Cs⁺与周围 Cl⁻的耦合运动。Cs⁺质量大、约化质量主导而频率最低。 ν_2 对应 Mn-Cl 的弯曲振动, ν_3 对应 Mn-Cl 的简并拉伸振动, ν_4 对应 Mn-Cl 的对称拉伸振动^[32]。当压力达到 1.0 GPa 时, 在 239.1 cm⁻¹ 处出现了一个新的拉曼峰 “*”, 预示着相变的发生, 与 XRD 结果对应。当压力超过 20.7 GPa 时, 239.1 cm⁻¹ 峰位置超过原有的拉曼模式 ν_3 , 表明 CsMnCl₃ 进入更致密、对称性更低的高压亚稳相, 此时 CsMnCl₃ 的 PL 强度显著降低, 与前文结果对应。如图 4(e)所示, 随着压力的增加, 原子间键长缩短, 所有的拉曼模式都向更高的频率方向移动。而拉曼模式 ν_3 比 239.1 cm⁻¹ 拉曼模式的频率对压力的响应速率更快。图 4(f)展示了加压前与卸压后 CsMnCl₃ 的拉曼光谱对比。卸压后, 所有的拉曼峰均向低波数频移, 压力诱导的晶格畸变无法弛豫, 晶胞较未经高压处理的样品有所膨胀。

2.4 CsMnCl₃ 的第一性原理计算结果

图 5 和图 6 呈现了锰基卤化物钙钛矿 CsMnCl₃ 在压力下的电子结构演化过程。图 5 展示了 CsMnCl₃ 不同压力下的能带结构。其中黑色与蓝色曲线分别对应自旋向上 (UP) 和自旋向下 (DOWN) 的电子态。如图 5(a)所示, 在 0 GPa 时, 能带在费米能级附近呈现明显的带隙, 计算的禁带宽度为 4.30 eV, 为直接带隙, 与实验结果吻合。此时 UP 与 DOWN 能带在价带顶和导带底存在显著分裂, 即自旋序通过交换相互作用导致上下自旋态的能量劈裂, 形成自旋极化的电子结构。当压力升至 2 GPa 时, 带隙略微减小至 4.12 eV, UP 与 DOWN 能带的分裂程度虽有所减弱但仍清晰可辨, 说明低压下磁有序尚未完全瓦解。在 50 GPa 时, 带隙减至 2.37 eV, UP 与 DOWN 能带趋于重合, 自旋分裂逐渐消失。计算带隙值的持续减小与实验结果相一致。值得注意的是, 实验测得 CsMnCl₃ 在常压下的带隙为 4.6 eV, 而计算值系统性偏小, 这可能是由于局域密度近似 (LDA/GGA) 未能充分考虑电子关联效应, 低估了带隙^[33], 但该系统误差在不同压力下表现为刚性平移, 因此该偏差并不影响带隙演化趋势。

图 6 展示了 CsMnCl₃ 的在不同压力下的部分态密度 (PDOS)。横轴为相对于费米能级的能量 $E-E_F$, 纵轴为态密度 (PDOS, 单位态/eV)。结果表明, 高压显著缩短了原子间距, 增强了 Mn-3d 轨道与 Cl-3p 轨道之间的波函数重叠与杂化作用, 导致能带展宽和带隙收缩, 这与光学吸收光谱的实验结果高度吻合。在常压下, Mn-d 轨道展现出最强的态密度峰, 主导了费米能级附近的电子态。Cl-p 轨道形成对称峰, 与 Mn-d 轨道有明显重叠。Cs-p 轨道仅有微弱贡献, 说明 Cs⁺作为外层阳离子对近费米能级电子行为影响有限。当压力升至 2 GPa 时, 各轨道峰位开始向低能区移动, 态密度峰宽略有增加, 反映出晶格压缩初期轨道杂化增强的趋势。Cl-p 轨道对称性的消失表明了样品电子结构的相变, 与实验结果相符。在 50 GPa 时, 高压 Mn-d 轨道峰位下移且强度减弱, 表明晶格压缩导致 d 轨道带宽增加、载流子有效质量降低。

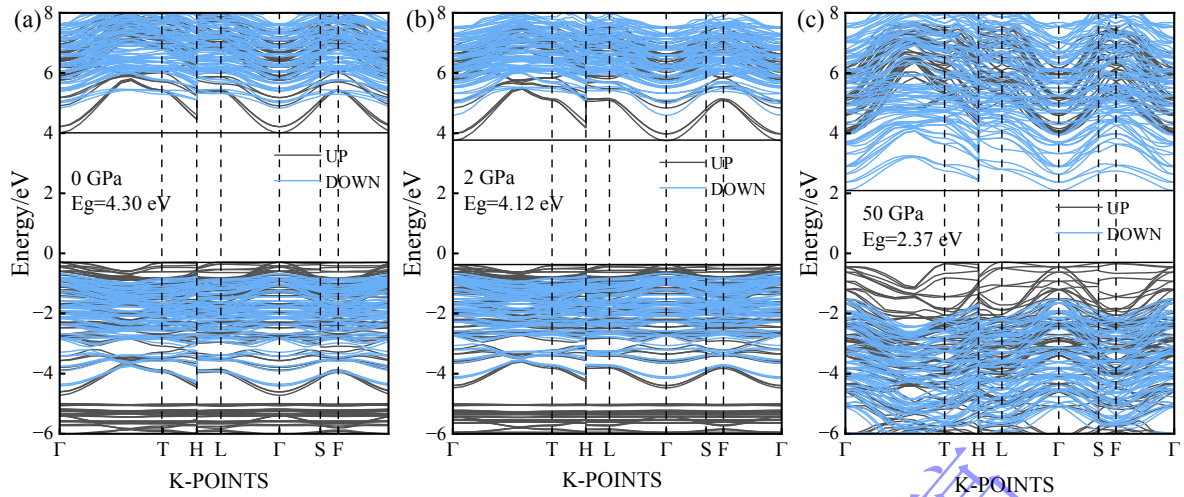


图5 0 GPa (a), 2 GPa (b), 50 GPa (c)下 CsMnCl₃ 的计算电子能带图。

Fig.5 Calculated band structure of CsMnCl₃ at 0 GPa (a); 2 GPa (b); 50 GPa (c).

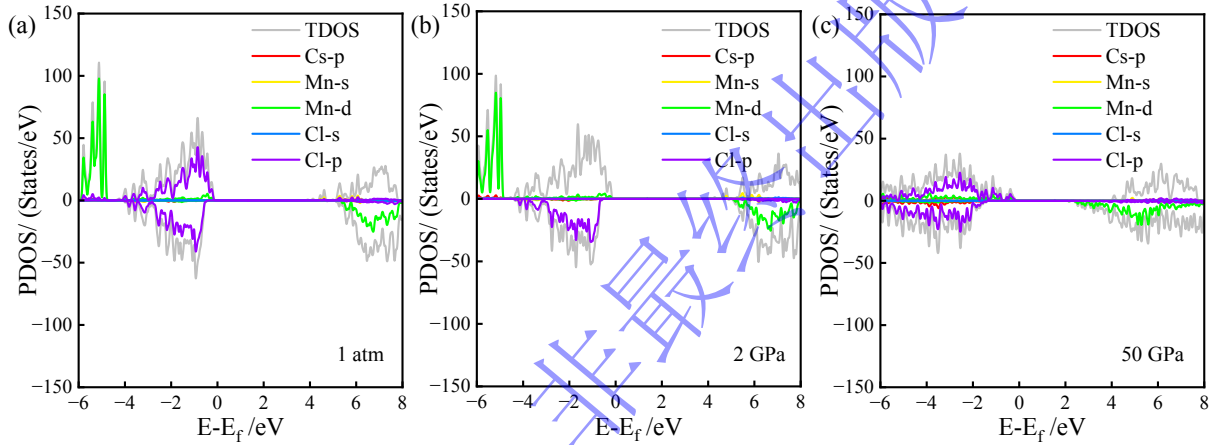


图6 0 GPa (a), 2 GPa (b), 50 GPa (c)下 CsMnCl₃ 的计算部分态密度(PDOS)。

Fig.6 Calculated partial density of states (PDOS) of CsMnCl₃ at 0 GPa (a); 2 GPa (b); 50 GPa (c).

3 结论

本研究结合金刚石压砧技术，利用高压原位 PL 光谱、吸收光谱、XRD 谱、拉曼光谱及第一性原理计算对锰基金属卤化物钙钛矿 CsMnCl₃ 的结构和光学性质进行了系统性的研究。实验结果表明，常压下的 CsMnCl₃ 样品属于 $R\bar{3}m$ 空间群。在 0.9 GPa 前，非辐射复合的抑制与晶体场增强导致了 CsMnCl₃ 的 PL 强度显著增强，带隙略微增大。当压力达到 0.9 GPa 时，荧光强度逐渐减小，直至 58.6 GPa 时淬灭。在整个加压过程中，CsMnCl₃ 的带隙减小了约 28%。理论计算结果对上述现象作了进一步阐释，与实验结果相互印证。本研究加深了压力对金属卤化物钙钛矿调控作用的理解，为进一步优化金属卤化物钙钛矿的性能提供支撑。

附录

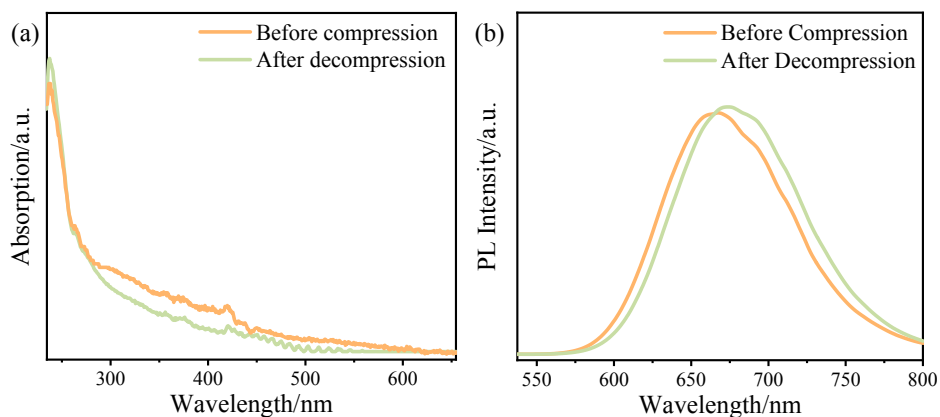


图 S1 加压前和卸压后 CsMnCl₃ 的吸收光谱、光致发光光谱对比。

Fig.S1 Comparison of absorption spectrum and photoluminescence spectrum before compression and after decompression of CsMnCl₃.

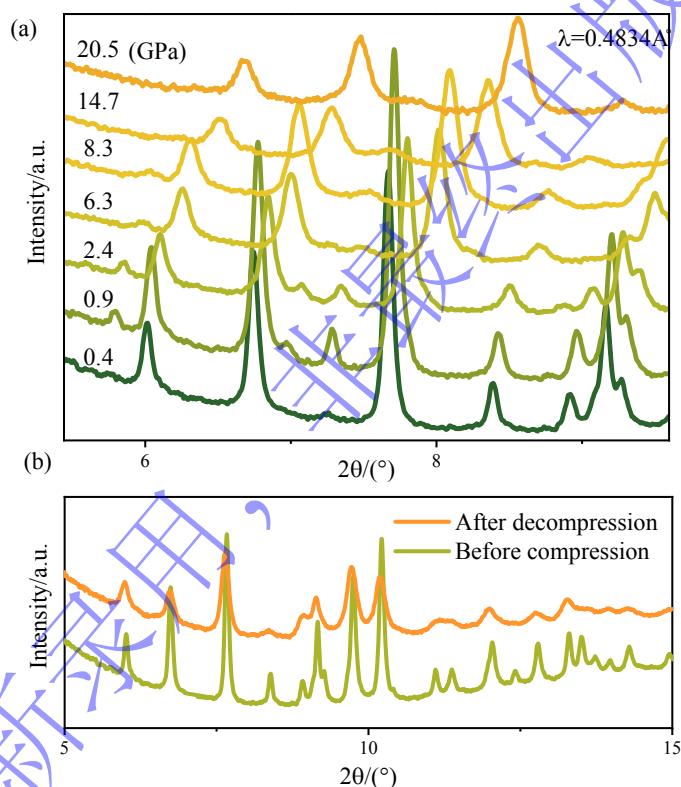


图 S2 (a)低角度下 CsMnCl₃ 的 XRD 谱, (b)加压前和卸压后 CsMnCl₃ 的 XRD 谱对比。

Fig.S2 (a) XRD spectrum of CsMnCl₃ at low angles, (b) comparison of XRD spectra of CsMnCl₃ before and after pressurization.

参考文献

- [1] BATI A S R, ZHONG Y L, BURN P L, et al. Next-generation applications for integrated perovskite solar cells[J]. Communications Materials, 2023, 4(1): 2.
- [2] HAN J, PARK K, TAN S, et al. Perovskite solar cells[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2025, 5(1): 3.
- [3] PAZOS-OUTÓN L M, SZUMILO M, LAMBOLL R, et al. Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells[J]. Science, 2016, 351(6280): 1430-1433.

- [4] ZHANG L, SUN C, HE T, et al. High-performance quasi-2D perovskite light-emitting diodes: from materials to devices[J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(1): 61.
- [5] LIU X K, XU W, BAI S, et al. Metal halide perovskites for light-emitting diodes[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 10-21.
- [6] LIU A, ZHU H, BAI S, et al. High-performance metal halide perovskite transistors[J]. *Nature Electronics*, 2023, 6(8): 559-571.
- [7] LI C, WANG H, WANG F, et al. Ultrafast and broadband photodetectors based on a perovskite/organic bulk heterojunction for large-dynamic-range imaging[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 31.
- [8] FANG Y, ZHANG L, WU L, et al. Pressure-Induced Emission (PIE) and Phase Transition of a Two-dimensional Halide Double Perovskite $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ ($\text{BA}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}^{3+}$)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15249-15253.
- [9] ZHANG L, ZENG Q, WANG K. Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Inorganic Halide Perovskite CsPbBr_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(16): 3752-3758.
- [10] MA Z, LIU Z, LU S, et al. Pressure-induced emission of cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4506.
- [11] ZOU S, LIU Y, LI J, et al. Stabilizing Cesium Lead Halide Perovskite Lattice through Mn(II) Substitution for Air-Stable Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [12] GOODYEAR J, KENNEDY D J. The crystal structure of CsMnCl_3 [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1973, 29(4): 744-748.
- [13] LIM A R, CHOH S H, JEONG S Y. The temperature dependence of ^{133}Cs NMR and study of spin-lattice relaxation time in a CsMnCl_3 single crystal[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 98(1): 27-32.
- [14] LIM A R, CHOH S H, JEONG S Y. Nuclear magnetic resonance of ^{133}Cs in a CsMnCl_3 single crystal[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, 6(46): 10141.
- [15] KAMBLI U, GUDEL H U. Optical absorption and luminescence studies of antiferromagnetic RbMnCl_3 and CsMnCl_3 [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1984, 17(22): 4041.
- [16] GUAN L Q, SHI S, NIU X W, et al. All-Inorganic Manganese-Based CsMnCl_3 Nanocrystals for X-Ray Imaging[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(18): 2201354.
- [17] SHUI X, FANG S, DOU B, et al. Complementary Advantages: Construction of Rare-Earth-Free Sunlight Conversion $\text{CsMnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2/\text{Cs}_3\text{SbCl}_6$ Heterojunction for Energy-Saving Agricultural Cultivation[J]. *Advanced Optical Materials*, 2025, 13(21): 2500636.
- [18] JIA Y, ZHAO C, QIANG J, et al. Highly Efficient Near-Infrared Luminescence in $\text{Bi}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ Co-Doped CsMnCl_3 Perovskite Single Crystals for Versatile Photonic Applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2025, 13(18): 2500357.
- [19] LIANG W, REN S, HAO X, et al. Hydrochloric Acid-Assisted Layered Perovskite $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals for Sensitive and Stable X-ray Detection with Anisotropic Response[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(16): 24168-24178.
- [20] LIANG W, TONG H, ZHU J, et al. Large-Area Stable Flexible X-Ray Scintillation Screens with Group IIB Ions Doped CsMnCl_3 Microcrystals[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2025, 19(14): 2402306.
- [21] AIZENSHTEIN B, GARTNER R, HADAR I, et al. Lead-Free CsMnCl_3 Nanoparticles with Tunable Dual Fluorescence for Light-Emitting Applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2025, 37(20): 8178-8186.
- [22] SOZEN Y, OZEN S, SAHIN H. Cesium manganese chloride: Stable lead-free perovskite from bulk to single layer[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 531: 167845.
- [23] 刘云贵, 吕政星, 宋海鹏, 等. 金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义[J]. *高压*

- 物理学报, 2019, 33(4): 043101-043106.
- LIU Y G, LÜ Z X, SONG H P, et al. Fluorescence Mechanism of Diamond and the Significance in High Pressure Raman Spectrometry[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(4): 043101.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [25] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [26] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27(15): 1787-1799.
- [27] HAPOSAN T, ARRAMEL A, MAULIDA P Y D, et al. All-inorganic copper-halide perovskites for large-Stokes shift and ten-nanosecond-emission scintillators[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(7): 2398-2409.
- [28] SUI Q, REN X T, DAI Y X, et al. Piezochromism and hydrochromism through electron transfer: new stories for viologen materials[J]. Chemical Science, 2017, 8(4): 2758-2768.
- [29] XIONG S, TIAN F, WANG F, et al. Reducing nonradiative recombination for highly efficient inverted perovskite solar cells via a synergistic bimolecular interface[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 5607.
- [30] MAKUŁA P, PACIA M, MACYK W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(23): 6814-6817.
- [31] DING Z, CHEN Q, JIANG Y, et al. Structure-guided approaches for enhanced spin-splitting in chiral perovskite[J]. JACS Au, 2024, 4(4): 1263-1277.
- [32] GNEZDILOV V P, EREMENKO V V, KURNOSOV V S, et al. Raman spectroscopy in the crystal $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Soviet Journal Low Temperature Physics, 1991, 17(5): 331-335.
- [33] XIAO H, TAHIR-KHELI J, GODDARD W A I. Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(3): 212-217.

Structure and Optical Properties of Inorganic Metal Halide Perovskite CsMnCl_3 under High Pressure

ZHANG Yinglong^{1, 2}, JIA Shufan^{1, 2}, DAI Ning^{1, 2}, SAQIB Rahman^{1, 2}
(1. Hangzhou Institute for Advanced Study, Hangzhou 310024, Zhejiang, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Manganese-based metal halide perovskites have attracted significant attention due to their excellent photoelectric conversion efficiency and low-cost preparation advantages. Among them, cesium manganese chloride (CsMnCl_3) has emerged as a promising candidate for spintronics and magnetic applications. Understanding the structure-property relationship of CsMnCl_3 , particularly its behavior under extreme conditions, is crucial for developing stable and efficient manganese-based perovskite materials and expanding their application scenarios. In this study, we systematically investigated the structural and optical properties of CsMnCl_3 using diamond anvil cell (DAC) technology combined with *in-situ* high-pressure photoluminescence (PL) spectroscopy, absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and first-principles calculations. At ambient pressure, CsMnCl_3 crystallized in the $R\bar{3}m$ space group. During compression, we observed a structural transition at approximately 0.9 GPa, accompanied by a

significant enhancement about 8.4 times in the photoluminescence intensity of CsMnCl₃. Within the experimental pressure range from 0 to 32.2 GPa, the optical bandgap gradually decreases by about 28% with increasing pressure. Our findings provide theoretical support and experimental evidence for optimizing the high-pressure stability of manganese-based perovskite materials and expanding their functional applications under extreme conditions. Additionally, the fundamental understanding of metal halide perovskites under high pressure is enriched.

Keywords: high pressure; PL enhancement; Mn-based halide perovskites; phase transition

最新录用，非最终出版稿