

文章编号: 1000-7032(2025)11-1980-20

铜(I)基卤化物材料的结构调控、光学性质及 光电器件应用研究进展

张淞婷, 吴普阳, 朱沛超, 贺帅旗, 马千昊, 刘晓云, 吴朝新*, 袁 方*

(西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院 电子物理与器件教育部重点实验室 &

陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 铜(I)基卤化物材料作为一类新兴的无铅光电材料,因其独特的物理化学性质、丰富的结构多样性和优异的光电性能,近年来在光电器件领域备受关注。本文系统综述了铜(I)基卤化物材料的最新研究进展,从晶体结构设计出发,深入探讨了其电子特性、光学性质及可控合成策略。研究发现,铜(I)基卤化物材料通过结构调控(如A位阳离子选择、卤素组分优化),不仅继承了铅基钙钛矿的高荧光量子产率与光谱可调性,还显著提升了材料的稳定性和环境适应性,有效解决了铅基钙钛矿材料的毒性及不稳定性问题。一般认为,其宽谱发射特性源于自陷激子发光机制,表现为大斯托克斯位移、长发光寿命及强激子-声子耦合特性。本文介绍了其单晶、纳米晶和薄膜的合成技术,并总结了该材料在发光二极管(LEDs)、光电探测器、X射线闪烁体等光电器件领域的研究进展。例如,基于铜(I)基卤化物材料的绿光LED的外量子效率突破13%,基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的深紫外光电探测器实现了 $17.8\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高响应度,而 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体的光产额达 $79\,279\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$ 。未来,通过精准调控材料维度、优化器件界面工程及探索新型应用场景,铜(I)基卤化物材料有望推动光电器件向高效、环保、多功能化方向发展。

关键词: 铜(I)基卤化物材料; 结构调控; 自陷激子发光; 光电器件; 无铅材料

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250167

CSTR: 32170.14.CJL.20250167

Advances in Structural Modulation, Optical Properties, and Opto-electronic Device Applications of Copper(I)-based Halides Materials

ZHANG Songting, WU Puyang, ZHU Peichao, HE Shuaiqi, MA Qianhao, LIU Xiaoyun,

WU Zhaoxin*, YUAN Fang*

(Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education & Shaanxi Key Lab of Information Photonic

Technique, School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn; yuanf121@xjtu.edu.cn

Abstract: As an emerging class of lead-free optoelectronic materials, copper(I)-based halides materials have garnered significant attention in the field of optoelectronic devices due to their unique physicochemical properties, abundant structural diversity, and excellent optoelectronic performance. This review systematically summarizes the latest research progress on copper(I)-based halides materials, starting from crystal structure design to in-depth discussions on their electronic characteristics, optical properties, and controllable synthesis strategies. Studies reveal that through structural modulation (e.g., A-site cation selection, halogen composition optimization), copper(I)-based halides materials not only inherit the high photoluminescence quantum yield and spectral tunability of lead-based

收稿日期: 2025-06-07; 修订日期: 2025-06-23

基金项目: 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-453, 2021GXLH-Z-011); 国家自然科学基金(12474409, 12374381)

Supported by Key Research and Development Plan of Shaanxi Province (2023-BGY-453, 2021GXLH-Z-011); National Natural Science Foundation of China (12474409, 12374381)

perovskites, but also significantly enhance material stability and environmental adaptability, effectively addressing the toxicity and instability issues of lead-based counterparts. The broadband emission characteristics are widely attributed to the self-trapped exciton luminescence mechanism, manifested by large Stokes shifts, long photoluminescence lifetime, and strong exciton-phonon coupling. This review introduces synthesis techniques for single crystals, nanocrystals, and thin films, and highlights breakthroughs in optoelectronic applications such as light-emitting diodes (LEDs), photodetectors, and X-ray scintillators. For instance, the external quantum efficiency of green LEDs based on copper(I)-based halide materials has exceeded 13%, deep-ultraviolet-sensitive photodetectors based on $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thin films demonstrate a high photo-responsivity of $17.8 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ scintillators exhibit a light yield of 79 279 photons per MeV. Looking ahead, by precisely modulating material dimensionality, optimizing device interface engineering, and exploring novel application scenarios, copper(I)-based halides are poised to advance optoelectronic devices toward high efficiency, environmental sustainability, and multifunctional integration.

Key words: copper(I)-based halides materials; structural modulation; self-trapped exciton emission; optoelectronic devices; lead-free materials

1 引 言

随着碳中和战略的推进和新型光电器件需求的激增,环境友好型光电材料在能源、信息、通讯等领域的应用日益广泛,成为推动现代科技进步的重要力量之一。在众多候选材料中,近年来,铜(I)基卤化物材料作为一种新兴的光电材料,凭借其独特的电子结构特征、丰富的结构多样性以及可调谐的光学性能,吸引了科研人员的广泛关注^[1-3]。这类材料不仅具备无毒、高光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)、高稳定性等优异特性,还在结构多样性、环境适应性等方面展现出显著优势,为光电器件的发展提供了新的契机^[4]。

铜(I)基卤化物材料的研究可以追溯到对传统铅基钙钛矿材料的探索。铅基钙钛矿材料因其卓越的光电性能,在太阳能电池^[5]、发光二极管(Light-emitting diodes, LEDs)^[6]等领域取得了显著成就。然而,铅基钙钛矿材料的铅毒性以及稳定性差等问题,严重制约了其产业化进程^[7]。针对这一瓶颈,科研工作者们积极寻求铅的替代品^[8-9],铜(I)基卤化物材料应运而生。铜(I)基卤化物材料不仅继承了铅基钙钛矿材料的高 PLQY、光谱易于调谐等优点,还可以通过结构调控等手段^[10],进一步提升其稳定性和环境适应性,成为光电材料领域的新宠。

铜(I)基卤化物材料之所以备受关注,得益于其独特的材料特性与优势。首先,这类材料具有丰富的结构多样性,可以通过调控 A 位阳离子、卤素种类以及配位模式等,实现对其电子结构和

光电性能的精确调控^[11]。其次,铜(I)基卤化物材料通常具有独特的电子特性,如价带和导带的形成主要由 Cu-3d 轨道和卤化物-np 轨道共同贡献^[12-15],这为其在光电器件中的应用提供了理论基础。此外,铜(I)基卤化物材料还具备优异的光学性质,如 PLQY 高、光谱调谐范围广、斯托克斯位移大等^[16],这些特性使得其在发光、探测等领域具有广泛的应用前景。与现有类似材料相比,铜(I)基卤化物材料在多个方面展现出独特优势。例如,与有机半导体材料相比,铜(I)基卤化物材料具有更高的载流子迁移率和更好的稳定性^[17];与无机半导体材料相比,则展现出更丰富的结构多样性和可调谐性^[16]。这些优势使得铜(I)基卤化物材料在光电器件领域的应用更加灵活多样,能够满足不同应用场景的需求。

在应用领域方面,铜(I)基卤化物材料已经展现出了巨大的潜力。例如,在 LEDs 器件领域,基于铜(I)基卤化物材料的绿光、蓝光和暖白光 LED 的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)已分别达到了 13.39%、1.12% 和 7.4%^[1,18-19];在光电探测器领域,铜(I)基卤化物材料因其高吸收系数和长载流子复合寿命,成为制备高效光电探测器的理想选择,基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的深紫外光电探测器实现了 $17.8 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高响应度^[20];在 X 射线闪烁体领域,铜(I)基卤化物闪烁体因其高 PLQY 和大斯托克斯位移特性,在 X 射线成像中表现出色^[21-22],基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶闪烁体的光产额达 79 279 photons $\cdot\text{MeV}^{-1}$ ^[23]。此外,铜(I)基卤化物材料还可用于荧光油墨、防伪、荧光粉、光伏吸光等领域,展现出广泛的应用前景^[24-27]。

本综述在全面梳理铜(Ⅰ)基卤化物最新研究进展的基础上,将系统解析其“结构维度-发光机制-合成策略-器件性能”内在关联机制。如图1所示,从铜(Ⅰ)基卤化物材料的结构特性出发,深入阐释其电子结构调控规律,并详细探讨其发光机制及光学性质,揭示结构调控对性能影响的本质;其次,通过对比不同铜(Ⅰ)基卤化物材料的合成策略,揭示其性能优化路径,为高性能材料的可控制备提供指导;最后,重点探讨了铜(Ⅰ)基卤化物材料在LEDs、光电探测器、X射线闪烁体等各类光电器件中的应用现状与前景,特别是针对不同器件的工作机制和性能需求,分析了材料选择与结构设计的关键因素,旨在为铜(Ⅰ)基卤化物材料在光电器件领域的进一步研究与应用提供全面而深入的理论基础与有益参考。

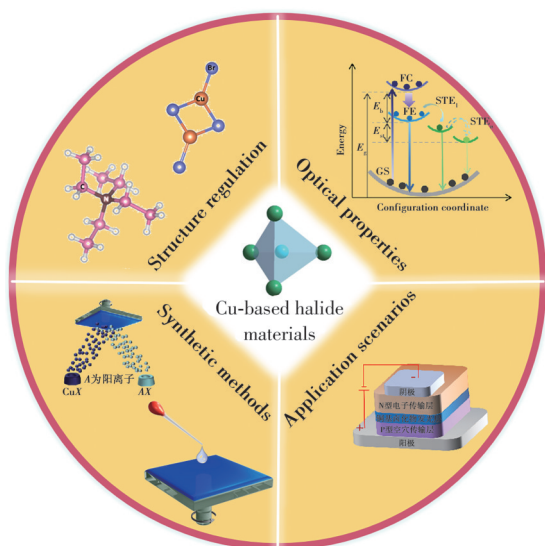


图1 铜(Ⅰ)基卤化物材料的结构调控、光学性质、合成方法和光电应用

Fig.1 Structural modulation, optical properties, synthesis methods and optoelectronic applications of copper (Ⅰ)-based halide materials

2 铜(Ⅰ)基卤化物材料的结构

晶体结构是理解材料内在结构特征的基础^[28]。铜(Ⅰ)基卤化物材料具有丰富的结构多样性,其A位具有多种可用的有机、无机模块,一价铜离子和卤素阴离子之间存在多种配比、多种配位模式^[29]。丰富的结构多样性使铜(Ⅰ)基卤化物具有可调谐的电子性质,方便进行维度调制与光谱调谐^[30]。

2.1 晶体结构的多维可调性

铜(Ⅰ)基卤化物材料的发光特性主要源于其结构中的铜卤阴离子单元,比如 $[\text{CuI}_4]^{3-}$ 四面体,如图2所示。在这些材料中,铜卤阴离子发光单元通常被充当结构分隔剂的A位阳离子所包围和空间隔离。这种空间隔离效应有效地限制了激子的运动,从而促进了高效发光。最终,这种结构特征导致铜(Ⅰ)基卤化物材料倾向于形成低维度的晶体结构,最常见的是零维团簇或一维链状结构。根据占据晶体结构中A位阳离子的种类,铜(Ⅰ)基卤化物材料可以分为全无机体系和有机无机杂化体系。

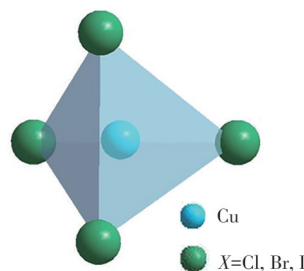


图2 铜(Ⅰ)基卤化物材料的 $[\text{CuI}_4]^{3-}$ 四面体发光单元
Fig.2 The $[\text{CuI}_4]^{3-}$ tetrahedron luminescent units of copper (Ⅰ)-based halide materials

在全无机体系中,A位一般为Cs、Rb、K等一价无机碱金属阳离子。根据维度的不同,全无机铜(Ⅰ)卤化物可以分为两类:零维 $\text{A}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 和一维 ACu_2X_3 、 A_2CuX_3 等。零维 $\text{A}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 属于正交相,具有 $Pnma$ 空间群^[10]。它的基本单元是 $[\text{Cu}_2\text{X}_5]^{3-}$ 二聚体,每个单元包含一个 $[\text{CuI}_4]^{3-}$ 四面体和一个边共享连接的 $[\text{CuI}_3]^{2-}$ 三角锥,并被A位无机阳离子隔离形成零维结构。值得注意的是,部分 $\text{A}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 化合物(如 $\beta\text{-Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$)展现出特殊的一维链状结构。例如,Zhang等研究表明, $\beta\text{-Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 属正交晶系 $Pmab$ 空间群,其结构中的Cu原子呈现三角锥和四面体混合配位模式,形成 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^{3-}$ 链状单元,这些链被 Cs^+ 阳离子包围,构成了分子尺度的一维结构^[31]。

一维 CsCu_2X_3 属于正交相,空间群为 $Cmcm$,其结构为两个空间取向的 $[\text{CuI}_4]^{3-}$ 四面体单元交替连接,形成由A位无机阳离子分离的一维链状结构^[10]。而一维 A_2CuX_3 属于正交相,空间群为 $Pnma$ 。它与 ACu_2X_3 的区别在于 A_2CuX_3 只有一个Cu⁺共用一个顶点,形成只有一个Cu⁺宽的一维链状结构,展现出各向异性的载流子传输特性。

在有机无机杂化体系中,A位一般为一价有机阳离子,通常产生铜卤多面体完全被有机阳离子

子包围或隔开的周期性零维结构。例如, MA_2CuCl_3 ($\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$) 属于单斜相, P_2/n 空间群, 其 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{4-}$ 二聚体被 MA^+ 完全隔离, 形成量子限域效应显著的周期性零维结构。这种“有机基团隔离+无机发光中心”的设计策略为激子调控提供了新思路^[32]。

2.2 电子结构的轨道杂化机制

尽管铜(I)基卤化物材料具有丰富的结构多样性, 但是它们具有相似的电子结构。第一性原理计算揭示, 铜(I)基卤化物材料的电子特性源于 Cu-3d 与卤素 -np 轨道的强杂化作用^[17]。如图 3 所示, 以 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 为例, 其价带顶 (Valence band maximum, VBM) 主要由 Cu-3d 轨道和 I-5p 轨道共同贡献, 而导带底 (Conduction band minimum, CBM) 则主要源于 Cu-4s 轨道与 I-5p 轨道的杂化^[13]。A 位 Cs、Rb、K 等一价无机碱金属阳离子对价带和导带的带边没有贡献, 但 A 位有机阳离子可以直接或间接地影响电子能带, 因此有机无机

杂化体系的电子结构更加复杂。比如, $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ ($\text{TBA}=\text{tetrabutylammonium}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 化合物具有直接能带结构, 其 VBM 主要由局域化的 Cu-3d 轨道与少量 X-p 轨道构成, 形成近乎平坦的能带, 这源于 TBA 分子将 $[\text{CuX}_2]^-$ 发光单元物理分隔, 产生强量子约束效应, 抑制轨道间相互作用; 而 CBM 中 TBA 成分的显著贡献则通过其分散性进一步影响电子态分布^[33]。这种能带特征使得孤立的 $[\text{CuX}_2]^-$ 发光单元成为高效辐射复合中心, 可捕获激子并抑制能量损耗, 单晶 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ 因此展现出单个发光单元的固有发光特性 (与激发波长无关)。实验验证显示, $(\text{TBA})\text{CuBr}_2$ 的能带隙与光致发光激发结果一致, 投影态密度进一步证实了 TBA 对导带的分散性贡献及量子约束对价带平坦化的调控作用。因此, A 位阳离子通过轨道混合与空间隔离的双重路径, 直接塑造能带形态, 并间接调控激子动力学行为, 最终使体系电子结构呈现多尺度协同作用的复杂性。

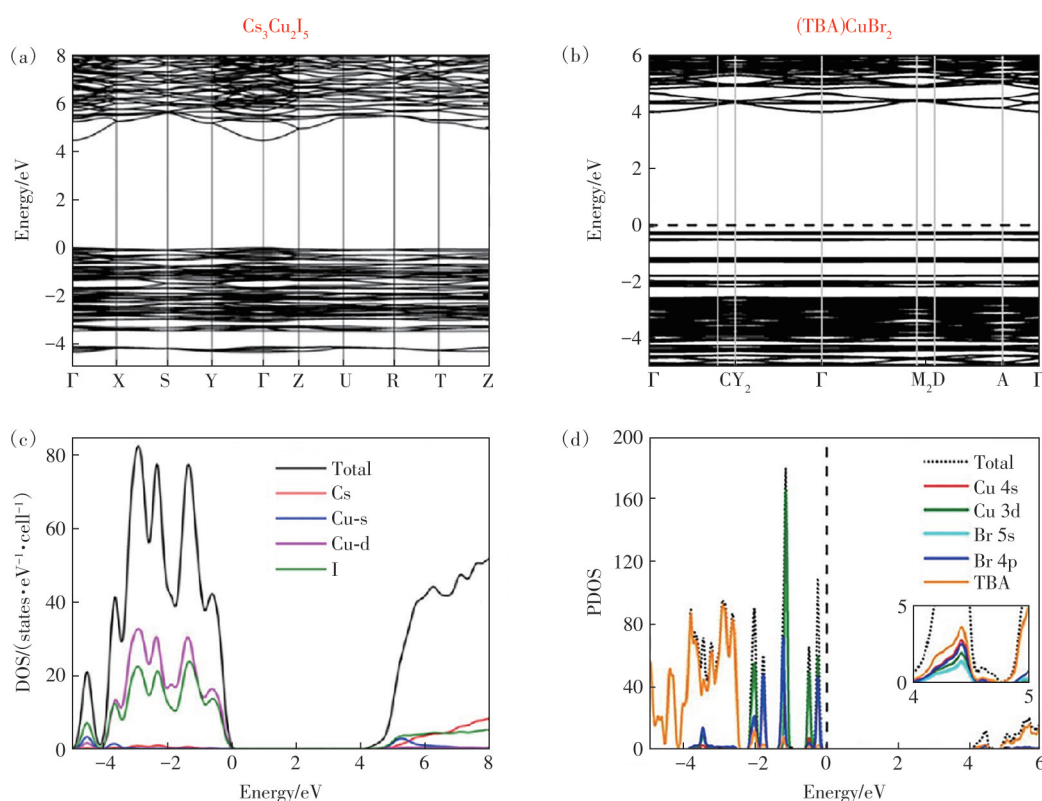


图 3 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ^[13] ((a)、(c)) 和 $(\text{TBA})\text{CuBr}_2$ ^[33] ((b)、(d)) 的电子能带结构和态密度 (DOS)

Fig.3 Electronic band structures and density of states (DOS) of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ^[13] ((a), (c)) and $(\text{TBA})\text{CuBr}_2$ ^[33] ((b), (d))

铜(I)基卤化物材料独特的轨道杂化机制赋予其两种重要特性。首先是其带隙可调性, 通过简单的 A 位阳离子替换或者卤素取代 ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$), 可实现带隙的连续调控, 满足不同波段光

电器件需求。另一个是其载流子局域化特性, Cu-3d 轨道的强局域特性形成天然量子阱结构, 抑制非辐射复合, 从而获得较高的 PLQY^[34]。相较于二价铜 (Cu^{2+}) 化合物, 铜(I)基卤化物的优势进一步

凸显。首先, Cu^+ 的 d^{10} 全充满电子构型减少了电子跃迁能量损失, 而 Cu^{2+} 的 d^9 构型因存在未成对电子易引发非辐射复合; 其次, Cu^+ 与卤素离子间的强共价配位键增强了激子束缚能, 显著降低能量耗散, 而 Cu^{2+} 的离子键特性导致激子易解离; 此外, 铜(I)基卤化物可通过阳离子工程、卤素替换及维度调控等手段实现能带结构的精准设计, 其结构调控灵活性远优于因高氧化态和强配位能力而结构单一的 Cu^{2+} 基化合物。这些特性共同奠定了铜(I)基卤化物在高效光电器件领域的核心优势。

3 铜(I)基卤化物材料的发光机制与光学性质

光致发光是半导体发光材料的重要特性, 是电子-空穴对的辐射复合过程。固体中伴随光致发光产生的电子跃迁分为本征光致发光和外源光致发光。本征光致发光可以分为带间发光、激子发光和交叉发光^[35]。目前, 主流 LEDs 器件的发射属于带间发光, 表明导带中的电子与价带中的空穴重新结合。激子发光指电子和空穴通过库伦相互作用相互吸引, 然后重新结合, 发射光子。而激子发光又可以进一步分为自由激子发光、束缚激子发光和自陷激子(Self-trapped exciton, STE)发光^[36]。自由激子发射一般存在于激子-声子耦合强度不足以引起晶格畸变的材料中, 这些激子可以通过伴随光发射的辐射路径重新组合, 其特点是具有小的斯托克斯位移和窄的发射带^[37]。STE 发射一般发生在具有软晶格和强激子-声子耦合的材料中, 在光照下会形成瞬态弹性晶格变形, 由于其能量较低, 激子会迅速形成 STE, 然后弛豫回到基态, 同时发射出宽频带、大斯托克斯位移的光子^[35]。典型的 STE 发射可以分为 Jahn-Teller 畸变(STE1)以及非 Jahn-Teller 畸变(STE2)^[38-39]。目前, 铜(I)基卤化物的宽谱发光机制普遍认为是 Jahn-Teller 畸变引起的 STE 发光, 如图 4 所示。

STE 发射的典型特征包括光谱宽、斯托克斯位移大和光致发光寿命长。STE 的宽带发射特性主要归因于激子与声子之间强烈的耦合效应, 这种耦合进一步引发了晶格的显著变形^[40-47]。在 STE 发射的过程中, 激子会损失一部分能量, 称之为自捕获能量 E_{st} 。同时, 基态能量(E_g)会因为晶格的变形而上升, 增加的能量被称为晶格畸变能(E_d)。因此, 发射能量(E_{pl})可以表示为 $E_{pl} = E_g - E_b -$

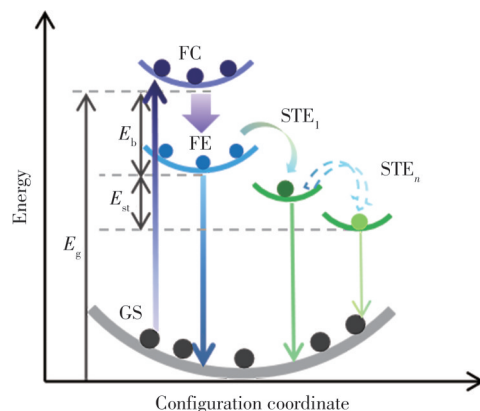


图 4 STE 发光机制的光物理过程示意图

Fig.4 Schematic illustration of photophysical processes in the STE luminescent mechanism

$E_{st} - E_d$, 这也是 STE 发射中斯托克斯位移较大的原因^[35]。很多证据表明, 铜(I)基卤化物具有很强的电子-声子耦合, 有利于 STE 的形成。众所周知, 电子-声子耦合强度可以用 Huang-Rhys(S)因子来表示, 它的定义式为 $S = E_d / \hbar \omega_g$, 其中 ω_g 是基态的声子频率^[48-50]。 S 因子与激发态的原子核平衡位置的位移有关, S 越大代表电子-声子耦合的强度越大, 分为弱耦合($S \leq 1$)、中等耦合($1 < S < 5$)和强耦合($S > 5$)。电子-声子之间的耦合强度与光谱半高全宽(Full width at half maximum, FWHM)(公式中用 W 表示)有很强的联系, 如公式(1)所示:

$$W = 2.36 \sqrt{S} \hbar \omega_{\text{phonon}} \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}, \quad (1)$$

其中, $\hbar$ 为约化普朗克常数, ω 为声子频率, T 为温度, k_B 为玻尔兹曼常数。自由激子与 STE 构型间的坐标差 ΔQ 和 S 成正比, 遵循方程 $\Delta Q = S^{1/2}$ 。 S 因子越大, 通常导致斯托克斯位移越大, 也越有利于 STE 的形成^[39]。但是, 过大的 S 也会导致激发曲线与基态曲线在构型坐标图中交叉, 这为激子通过释放声子消散提供了非辐射复合的路径^[47,51-52]。因此, 为实现高效的 STE 发射, S 因子的值不能太大, 也不能太小。

光致发光寿命长是 STE 发射的另一个重要特性^[53]。在金属卤化物中, 降低电子维度可能会增加电子和空穴波函数的重叠, 这会提高辐射复合速率, 进而缩短发射寿命, 因此微妙级的激子寿命是一个难题^[54-56]。一般情况下, 激子的自捕获时间可以通过公式 $\tau = 2\pi / \omega_e$ 来获得, 范围介于 100 fs~10 ps 之间。但是, 铜(I)基卤化物材料具有长达 135 μs 的光致发光衰减寿命, 这意味着 STE 形成

之外的另一种激子转换机制,表现出了源自三线态弛豫的磷光发射特征。目前,通过温度依赖荧光光谱及密度泛函理论计算,初步证明了 $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ($\text{TEA}=[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]^+$)的发光机制来自三线态弛豫的磷光发射^[57-58]。

STE 发光常见于低维铜(I)基卤化物中,其发光机制依赖于 $\text{Cu}-\text{X}$ 键的动态畸变与声子耦合,通过晶格重构形成深阱态(如 Jahn-Teller 畸变),导致大斯托克斯位移与长寿命发光。值得注意的是,部分配位型 Cu(I) 卤化物(如 $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Py}_3\text{P})_2$)的发光机制常被归因于金属-配体电荷转移(MLCT)或卤素-配体电荷转移(XLCT)^[59]。这类材料的VBM主要由配体LUMO主导,而CBM由金属d轨道或卤素p轨道构成。例如, $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Py}_3\text{P})_2$ 的发光被解释为 $\text{Cu } 3\text{d} \rightarrow \text{Py}_3\text{P LUMO}$ 的MLCT跃迁,其PLQY较低(约53%),且发光寿命较短($\sim 20 \mu\text{s}$),与STE主导的宽谱发射形成对比^[60]。然而,同一化合物在不同条件(如温度、配体取代)下可能表现出机制叠加现象。例如, Cu_4I_4 立方烷在低温下因 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键收缩主导CC发光,而高温下可能伴随MLCT过程^[61]。这种争议反映了MLCT/XLCT与STE机制在表征上的模糊性,需结合瞬态光谱、DFT理论计算及压力依赖实验等手段区分。

4 铜(I)基卤化物材料的分类及合成方法

作为新型光电材料体系,铜(I)基卤化物材料具有优异的光电性能和可调控的晶体结构。铜(I)基卤化物材料种类繁多,目前来说,为满足不同光电应用场景对材料形态的特定需求,研究者们已经开发出多种合成方法。本小节简单总结铜(I)基卤化物单晶、纳米晶及薄膜的制备策略,并简要分析各类方法的优势与局限性。

4.1 单晶合成

铜(I)基卤化物单晶的发光寿命长、缺陷态密度低,已成为高性能光电器件的理想候选材料^[15,62-63]。目前,主流铜(I)基卤化物单晶的合成方法有四种^[64]。第一种是反溶剂辅助结晶法^[65],该方法基于前驱体在不同溶剂中的溶解度差异实现晶体生长,其有效性取决于反溶剂的性质、溶剂和反溶剂的体积比、反溶剂扩散的时间和效率等^[66]。将反溶剂添加到前驱体溶液中,它的扩散会引起溶液过饱和,进而促进晶体生长。这种方法具有操作简

便、结晶度高等特点,但需要严格控制环境温湿度以确保重复性。如图5(a)所示,Hosono等制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶表现出不规则的形状,尺寸为5 mm,具有良好的结晶特性(图5(b))^[67]。

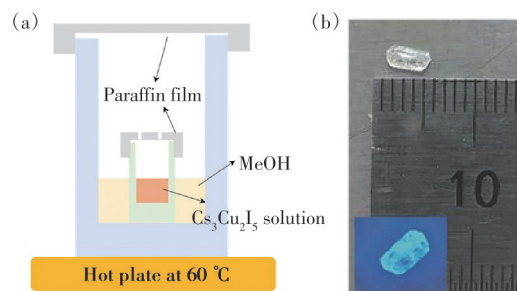


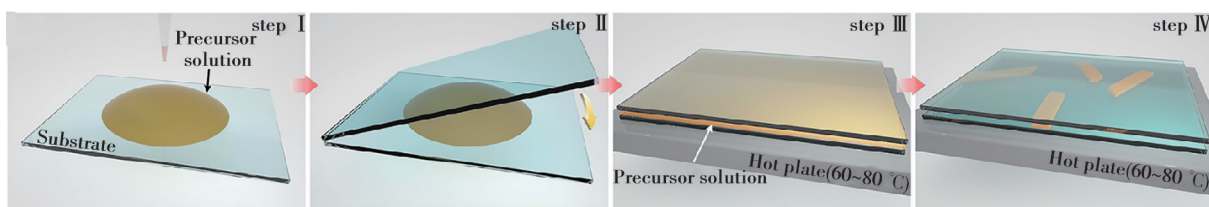
图5 (a)用于合成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的反溶剂气相辅助结晶装置;(b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶在环境光和254 nm紫外线照射下的照片^[67]

Fig.5 (a) Antisolvent vapor-assisted crystallization apparatus for synthesizing $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals. (b) Photographs of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals under ambient light and 254 nm ultraviolet (UV) illumination^[67]

第二种是溶剂蒸发结晶法,同样针对溶液进行处理,这种方法通过蒸发前驱体溶液来诱导成核和晶体生长,并且可以通过改变前驱体的浓度和量比,对铜(I)基卤化物单晶的尺寸和晶相进行精准调控^[68]。

除了对溶液进行处理外,还可以通过改变温度来制备铜(I)基卤化物单晶。降温析晶法是基于前驱体在一些特定溶剂中的溶解度随着温度的降低而降低的原理,通过降低溶液温度来诱导溶质过饱和,是制备铜(I)基卤化物单晶的一种简便方法^[69]。

针对具有垂直结构的光电器件,单晶薄膜比体材料更具优势,研究人员提出了空间限制结晶法来制备单晶薄膜^[70-72],如图6所示。这种制备方法的原理是利用模板限制晶体沿特定方向生长。研究人员将前驱体滴到基板上,然后用另一片相同的基板覆盖前驱体溶液形成三明治结构,之后将其在80 °C下加热至前驱体溶剂完全蒸发。经过数小时的生长,成功获得铜(I)基卤化物单晶纳米带。此外,Ma等通过空间限域结晶法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶薄膜展现出优异的光电探测性能。基于该材料的金属-半导体-金属结构的光电探测器在265 nm深紫外光照射下,响应度高达 $158 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,较传统多晶薄膜提升近一个数量级,且远超大多数已报道的钙钛矿基光电探测器^[73]。

图 6 用于合成 CsCu_2I_3 纳米带的空间限制生长技术^[70]Fig.6 Spatial confinement growth technology for synthesizing CsCu_2I_3 nanoribbons^[70]

4.2 纳米晶合成

铜(Ⅰ)基卤化物纳米晶因其量子限域效应和可溶液加工特性,在柔性光电子领域备受关注。合成铜(Ⅰ)基卤化物纳米晶的主要方法包括热注入法和配体辅助重结晶法。热注入法是在高温、惰性氛围中将前驱体溶液快速注入高沸点溶剂和有机配体的混合溶液中^[18,25,74]。该方法的关键优势在于,通过改变反应温度和配体比例可以精确控制生成的卤化铜纳米晶体的相^[40]。值得注意的是,当反应温度超过 200 °C 时,晶相会从 CsCu_2I_3 转变为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$,这为多相结构的可控合成提供了新思路^[40]。另一种常用且简便的方法是配体辅助重结晶法,如图 7(a)所示,该方法首先将前驱体溶于极性溶剂中,形成均匀的前驱体溶液。随后,将该前驱体溶液缓慢滴加至含有非极性溶剂和有机配体的混合物中。在这一过程中,由于溶剂极性的变化,卤化铜纳米晶开始从溶液中沉淀析出,形成稳定的纳米晶结构^[75-76]。有机配体的引入不仅有助于控制纳米晶的尺寸和形貌,还能提高其分散性和稳

定性。配体辅助重结晶法通过简单的溶液处理过程,实现了铜(Ⅰ)基卤化物纳米晶的高效合成,为柔性光电子器件的制备提供了有力的材料支持。

4.3 多晶薄膜制备

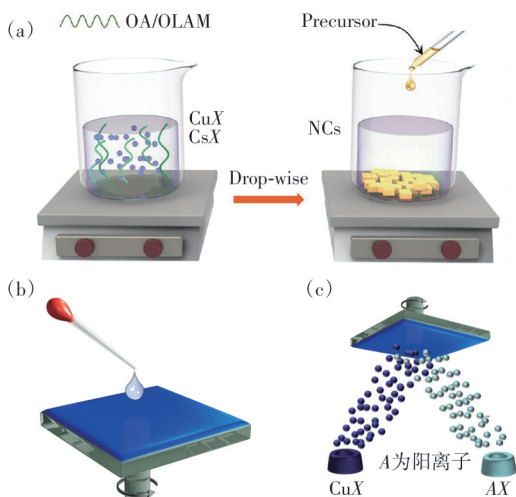
将铜(Ⅰ)基卤化物材料应用于电致发光器件中,需要制备高质量的薄膜。目前,常用的铜(Ⅰ)基卤化物薄膜制备方法包括旋涂法、热蒸发沉积法和脉冲激光沉积法。旋涂法是最简单、低成本的制备方法,它是将前驱体旋涂在基片上,然后进行退火,实现溶剂的快速挥发,以形成致密平整的薄膜^[77](图 7(b))。为解决薄膜表面不均匀和发射性能差的问题,研究人员引入了反溶剂工程,旋涂过程中滴加少量的反溶剂,有助于产生密集堆积、无针孔、明亮的铜(Ⅰ)基卤化物薄膜^[78]。然而,反溶剂工程对反溶剂滴入时间以及滴加量等十分敏感,这会对实验的重复性造成一定影响^[79]。

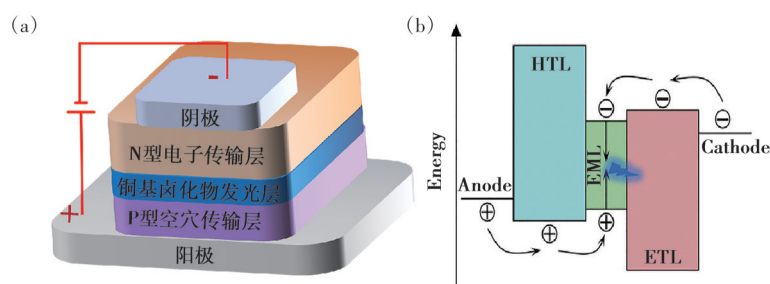
热蒸发沉积法是在真空环境中将原材料进行加热,蒸发并沉积到基板上,形成致密平整的薄膜^[80](图 7(c))。有研究表明,采用双源共蒸法制备的铜(Ⅰ)基卤化物薄膜具有更高的发光效率^[81]。这种方法的优点是沉积速率和膜厚控制更为精确,对器件有效面积的限制更小。脉冲激光沉积法也是将前驱体在真空中从源快速投射到基板上,与热蒸发沉积法不同的是,该方法所需的能量是由紫外激光照射提供的,可以更加精确地控制材料的沉积速率^[82]。

5 铜(Ⅰ)基卤化物材料的光电器件应用

5.1 发光二极管

铜(Ⅰ)基卤化物材料因其优异的光电性能、无毒性和高稳定性,在 LED 领域展现出巨大的应用潜力。如图 8(a)所示,通常情况下,LED 器件由阴极、N 型电子传输层、铜(Ⅰ)基卤化物发光层、P 型空穴传输层和阳极组成^[83]。LED 器件的能带示意图和工作机制如图 8(b)所示,当对 LED 施

图 7 (a)制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 纳米晶的配体辅助重结晶方法^[11]; (b)旋涂法示意图; (c)双源共蒸法示意图Fig.7 (a)Ligand-assisted recrystallization method for preparing $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ nanocrystals^[11]. (b)Schematic illustration of spin-coating process. (c)Schematic illustration of dual-source co-evaporation process

图 8 (a)发光二极管器件结构示意图;(b)LEDs器件能带示意图和工作机制^[11]Fig.8 (a)Schematic illustration of LED device structure. (b)Energy band diagram and working mechanism of LEDs devices^[11]

加正向电压时,空穴和电子分别从阳极和阴极,分别通过P型空穴传输层和N型电子传输层注入,并在铜(I)基卤化物发光层发生辐射复合,从而发射光子。尽管目前铜(I)基卤化物材料的本征导电性较差,限制了其电荷传输效率,但其低维结构激子局域化效应通过强量子限域将激子束缚于孤立发光单元,使辐射复合效率突破90%,为LEDs器件性能奠定了基础。近年来,通过主体-客体能量转移策略,实现了绿光LED器件EQE突破13%^[1],表明铜(I)基卤化物材料正突破自身瓶颈,推动无铅LEDs向高效率、长寿命方向迈进,成为新一代LEDs制造的理想候选材料。

2018年,Jun等首次报道了基于铜(I)基卤化物材料的LED器件,他们制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶及薄膜展现了极高的PLQY和良好的稳定性,其中单晶的PLQY高达90%,薄膜则达到60%。他们还通过一步溶液法成功制备了亮度约为 $10\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的蓝光LED^[67]。随后,Wang等利用PLQY为87%的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶制备了深蓝光LED,其最大亮度达到 $262.6\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE高达1.12%^[18]。除了蓝光LED,研究者们还积极探索铜(I)基卤化物材料在白光LED中的应用。鉴于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 与 CsCu_2I_3 的化学组成相似,通过改变CuI与CsI的量比,可以制备出发射冷白光和暖白光的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 掺杂 CsCu_2I_3 复合薄膜,为可调谐白光LED的制备提供了新思路^[84]。Halpert等进一步优化了合成策略,成功实现了毫米级 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$,以及混合卤素 Br/Cl)大型单晶的快速制备。其中, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 和 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ 单晶的PLQY分别接近100%和27%,且发射波长可通过调整卤素比例进行调谐,非常适合用于可打印的白光LED^[85]。2021年,Wang等在前驱体溶液中引入有机添加剂Tween(聚山梨醇单油酸酯),有效减少了铜(I)基卤化物薄膜中的陷阱态,提升了PLQY,并增加了表面势,从而促进了LED中

的空穴注入和传输。他们成功制备出高效暖白光LED,最大亮度达到 $1570\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大EQE为3.1%^[86]。

铜(I)基卤化物 CsCu_2I_3 作为黄色发光LED的候选材料,因其宽带隙和低毒性而备受关注,其高效发光主要来源于STE发射。研究表明,通过优化合成条件和引入有机添加剂,如Tween和聚乙烯氧化物,可以显著提高 CsCu_2I_3 薄膜的结晶性和光电性能,进而实现更高效的LED。这些添加剂通过与 CsCu_2I_3 中的金属离子形成化学键,减少了缺陷态,增强了电荷传输,并提高了表面势,从而促进了空穴注入和传输。具体而言,引入Tween后, CsCu_2I_3 基黄色LED的最大亮度和EQE分别达到 $47.5\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和0.17%。此外,该LED在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下的半衰寿命长达5.2 h,即使在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下也能保持2.2 h的半衰寿命,这得益于 CsCu_2I_3 对热、湿度和氧气等的优越抵抗力^[19,79]。真空热蒸发(VTE)技术进一步推动了 CsCu_2I_3 基LED的发展^[19]。研究人员利用该技术成功制备了 CsCu_2I_3 基LED,实现了EQE为7.4%的突破。研究发现, CsCu_2I_3 掺杂于TmPyPB主体中时,其PLQY从4.45%提升至84.8%,归因于主体材料与掺杂剂的能级匹配优化了载流子和激子局域化。进一步引入共主体(Tc-Ta:TmPyPB)后,通过电荷平衡调控使EQE达到7.4%,创造了当时无铅金属卤化物LED器件性能最高纪录。该器件在 $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下LT₇₀(亮度下降到70%的时间)寿命为20 h,封装后存储20个月EQE仅衰减17%,展现出优异的热稳定性和空气稳定性^[19]。特别是在引入聚合物聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)后^[87], CsCu_2I_3 基黄光LED的EQE提升了8.5倍,达到1.35%,半衰寿命延长至14.6 h,成为迄今为止报道的最稳定的基于铜(I)基卤化物的黄色LED。表1总结了具有代表性的铜(I)基卤化物LEDs器件的主要性能参数。

表 1 具有代表性的铜(I)基卤化物 LEDs 器件性能总结

Tab. 1 Summarized performances for representative copper(I)-based halide LEDs devices

发光材料	波长/nm	最大 EQE/%	最大亮度/(cd·m ⁻²)	启亮电压/V	参考文献
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ thin films	440	—	10	≈6	[67]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ NCs	445	1. 12	263. 2	4. 5	[18]
CsCu ₂ I ₃ and Cs ₃ Cu ₂ I ₅ films	446, 550	0. 15	145	—	[88]
CsCu ₂ I ₃ and Cs ₃ Cu ₂ I ₅ films	460, 571	0. 053	352. 3	2. 9	[89]
TEA ₂ Cu ₂ Br ₄ films	463	0. 11	85	4. 3	[58]
[dppb] ₂ Cu ₂ I ₂ :Mcp	515	13. 39	5 064	3. 1	[1]
CsCu ₂ I ₃	550	0. 17	47. 5	5	[79]
PVK/ CsCu ₂ I ₃	550	1. 35	357. 8	≈4. 5	[87]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /CsCu ₂ I ₃ mixed phase	565	3. 1	1 570	2. 7	[86]
CsCu ₂ I ₃ -doped halide emitter film	578	7. 4	15 879	3. 5	[19]
CsCu ₂ I ₃ /TmPyPB	593	2. 12	14 767	4. 4	[90]
CsCu ₂ I ₃ films	≈600	0. 025	29. 3	1. 3	[91]

值得一提的是,除了铜(I)基卤化物薄膜的优化外,铜(I)基卤化物团簇因其独特的分子结构在有机发光二极管(OLED)领域也取得了显著突破。这些铜(I)基卤化物团簇结合了无机纳米颗粒的稳定性和有机分子的激发态可调性,通过精确控制金属中心的数量和类型,展现出独特的光学性质。在早期的研究中,通过三齿膦配体构建的四配位单核 Cu(I)配合物 TTPPCuX(TTPP=2,2′-(phenylphosphinediyl) bis(2,1-phenylene) bis(diphenylphosphine); X=Cl, Br, I) 实现了高达 16. 3% 的 EQE,并在 1 000 cd·m⁻²时仅表现出 6% 的 EQE 衰减。这些配合物通过优化激发态和跃迁特性,实现了高达约 40% 的磷光比例,显著提升了器件性能^[92]。此外,Xu 等进一步推动了铜(I)基卤化物团簇在 OLED 中的应用。他们发现了首个应用于有机 LED 的电致发光铜碘化物团簇[DBFDP]₂Cu₄I₄(DBFDP=2,9-di(diphenylphosphine)-dibenzofuran),并通过配体工程改善了团簇的加工性和电活性,实现了单分子白光电致发光,其 CIE 坐标为(0. 37, 0. 45),激子利用效率高约 80%^[93]。随后,他们通过引入给体基团形成配体激活的团簇,成功制备了首例基于铜(I)基卤化物团簇的天蓝光电致发光器件,其亮度和 EQE 分别提高了 30 倍和 8 倍,达到了约 7 000 cd·m⁻²和约 8%。这些结果表明,通过配体工程可以显著提高配体中心的发光效率,并有效抑制团簇中心的激发态,从而实现更高效的发光^[94]。2022 年,Xu 等通过构建两个单功能化的双膦配体 Cu₄I₄ 团簇 [DMACDBFDP]₂Cu₄I₄ 和 [DPACDBFDP]₂Cu₄I₄

(DBFDP=4,6-Di(diphenylphosphine)-dibenzofuran; DMAC=9, 9-dimethylacridine; DPAC=9, 9-diphenylacridine),实现了碘-配体电荷转移(ILCT)主导的 S₁ 和 T₁ 状态和热活化延迟荧光特性^[95]。特别是 [DPACDBFDP]₂Cu₄I₄,其 PLQY 提高了 16 倍,达到 81%,EQE 提高了 20 倍,达到 19. 5%。这些新纪录的效率使铜(I)基卤化物团簇发光器件达到了各种电致发光技术的最新性能水平。

5. 2 光电探测器

光电探测器作为光电子领域的基础元件,其核心功能在于高效捕获光子并迅速将其转换为电脉冲信号,这一特性使其在光通信、遥感探测、化学与生物传感、导弹预警以及成像技术等多个关键领域发挥着不可替代的作用^[96-97]。鉴于其高吸收系数、长载流子复合寿命以及溶液加工的便利性,基于铜(I)基卤化物材料的光电探测器引起了科研界的广泛关注,并已成为该领域的研究热点^[98]。这些基于铜(I)基卤化物材料的光电探测器展现出了优异的光检测性能,包括高开/关光电流比、高光响应率、优越的比探测率以及快速的响应速度,其性能已足以与传统光学传感材料及商用硅基光电探测器相媲美。铜(I)基卤化物材料,特别是 Cs₃Cu₂I₅ 和 CsCu₂I₃,不仅展现了对特定波长光的高灵敏度,还具备良好的环境稳定性和无铅特性,为传统铅基钙钛矿材料提供了理想的替代方案。

研究表明,Cs₃Cu₂I₅在深紫外光区域具有显著的光电响应。基于 Cs₃Cu₂I₅的光电探测器对 365 nm 和 265 nm 波长的光照射表现出快速的响应速度和较高的光电流与暗电流比,同时保持了良好的

环境稳定性^[98]。这些特性使得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 成为制造高效深紫外光电探测器的理想选择。此外, Shi 等通过溶液法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜光电探测器, 其工作机制如图 9 所示。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜光电探测器展现了出色的光响应性能, 包括高达 $17.8 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的光响应率和 1.12×10^{12} Jones 的特定探测率, 且响应速度极快, 进一步证实了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在光电探测领域的巨大应用潜力^[20]。

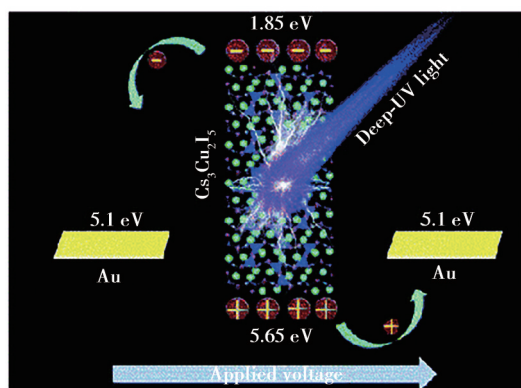


图 9 基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的光电探测器工作机制示意图^[20]

Fig.9 Working mechanism schematic of photodetectors based on $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ thin film^[20]

与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 相比, CsCu_2I_3 材料同样表现出了优异的光电性能, 特别是在紫外光区域的探测能力。基于一维 CsCu_2I_3 纳米线的光电探测器不仅实现了对紫外光的高灵敏度探测, 还展现出了极化敏感性, 这对于高精度光探测应用至关重要^[99]。 CsCu_2I_3 纳米线的一维结构赋予了其电子和光学各向异性, 使其在紫外光探测器中具有独特优势。此外, Shi 和 Fang 等制备的 CsCu_2I_3 微带, 光电性能优异, 光响应率高达 $253 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$, 特定探测率达到 3.1×10^{11} Jones, 且环境稳定性良好^[65]。通过调

控一维 CsCu_2I_3 薄膜的晶体取向, 可以显著影响激子/载流子在薄膜中的传输, 进而优化光电探测器的性能^[100]。Wang 等通过旋涂过程中的抗溶剂调控, 实现了 CsCu_2I_3 薄膜(221)晶面的择优生长, 增强了垂直激子扩散/电荷传输, 并抑制了非辐射复合, 从而展示了一种自驱动、稳定且对可见光盲的紫外光电探测器, 其响应速度和探测度显著提升^[100]。 CsCu_2I_3 的这些特性使其在柔性和可穿戴光电设备中展现出巨大的应用潜力。

近期, 研究进一步拓展了铜(I)基卤化物材料的设计策略。Yuan 等通过溶液法合成的零维有机-无机杂化材料 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ($\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$), 在紫外光电探测领域取得了突破性进展(图 10(a))^[101]。该材料具有独特的树枝状晶体结构, 长度超过 $300 \mu\text{m}$ 且高度均匀, 其 PLQY 接近 100%, 表明载流子复合几乎完全局限于辐射通道。基于 $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 的紫外探测器性能卓越, 在 275 nm 光照下, 响应率达 $5.07 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 探测率达到 7.04×10^{12} Jones, 响应时间低至 11.52 ms 。尤为引人注目的是, 未封装器件在 3000 h (25°C , $55\% \text{ HR}$) 老化后仍能保持 90% 的初始光电流(图 10(b))。相比之下, 传统铅基钙钛矿材料的光电流衰减率显著高于铜(I)基卤化物材料。这归因于其零维结构中有机阳离子的疏水特性及强 $\text{Cu}-\text{Br}$ 键对湿度/氧化的抑制作用, 从而有效解决了铅基材料因离子迁移和相变导致的快速退化问题。这一稳定性纪录不仅验证了零维结构在抑制缺陷和提升稳定性方面的优势, 还为开发环保型高性能紫外光探测器件提供了新思路^[101]。表 2 总结了近年来报道的基于铜(I)基卤化物的光电探测器的主要性能参数。

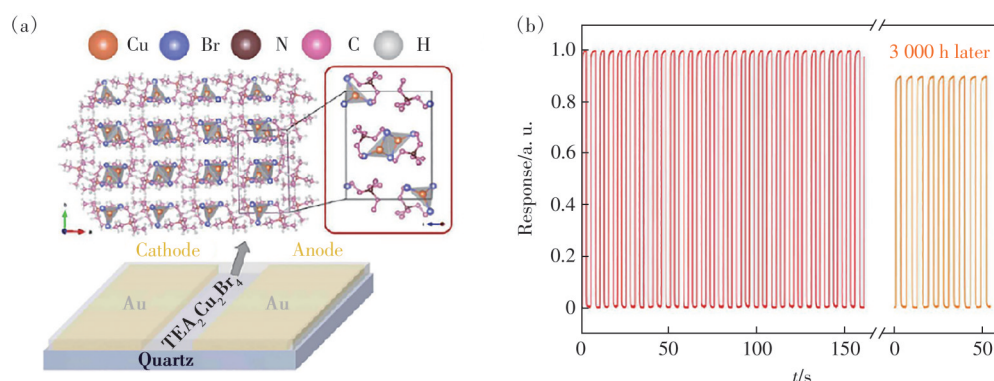


图 10 (a) $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 的晶体结构和器件示意图; (b) 新器件和存放 3000 h 的器件的光反应^[101]

Fig.10 (a) Crystal structure and device schematic of $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$. (b) Photoresponse characteristics of fresh and aged (3000 h) devices^[101]

表 2 具有代表性的铜(I)基卤化物光电探测器性能总结

Tab. 2 Summarized performances for representative copper(I)-based halide photodetectors

材料	波长/nm	响应率/(A·W ⁻¹)	探测率/(10 ¹² Jones)	τ _r /ms	τ _f /ms	参考文献
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ crystalline film	265, 365	0.064 9	0.69	26.2	49.9	[98]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ thin films	265	17.8	1.12	465	897	[20]
CsCu ₂ I ₃ nanowires (NWs)	230~350	32.3	1.89	0.006 94	0.214	[99]
CsCu ₂ I ₃ single-crystal microbelt	350	0.126	0.64	0.04	1.6	[65]
CsCu ₂ I ₃ perovskite films	290, 340	0.047 63	2.58	0.87	0.86	[100]
TEA ₂ Cu ₂ Br ₄ crystals	275	5.07	7.04	11.52	11.22	[101]
CsCu ₂ I ₃ /GaN heterostructure	325	0.37	18.3	7	8	[102]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ nanonet arrays	275	1.66	2.48	28	31	[103]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ 2D single crystals	270	3.78	60	163	203	[104]
Cs ₃ Cu ₂ Br ₅ films/n-GaN	270	0.005 16	0.529	11.8	5.6	[105]
CsCu ₂ I ₃ wire arrays	330	1.29	2.7×10 ⁻⁴	0.64	7.1	[71]
CsCu ₂ I ₃ single-crystal microrods	355	5.4	0.091	0.61	0.5	[62]
CsCu ₂ I ₃ nanoribbons	365	0.27	6.38×10 ⁻⁴	5.8	6	[70]
CsCu ₂ I ₃ film	265	0.022 1	0.12	—	—	[106]
CsCu ₂ I ₃ single crystals	360	0.276	1.34	0.37	1.08	[107]
CsCu ₂ I ₃ single crystals	300~700	52	9.3×10 ⁻²	0.25	20	[108]
CsCu ₂ I ₃ film	254	1.43	1.15	50	70	[109]

5.3 X 射线闪烁体

自高能 X 射线及其他辐射射线被发现以来,鉴于其在医学影像学、材料分析成像及航天技术等领域的广泛应用,对这些射线的精确探测技术需求日益迫切,其重要性和紧迫性也愈发凸显^[110-111]。通常,X 射线探测器依据 X 射线与物质的相互作用及其工作机制,可分为间接型和直接型两大类^[112],具

体如图 11 所示。在直接型探测器中,辐射诱导产生的电子-空穴对通过半导体材料转化为电信号,并在电场作用下由电极收集。相较于传统的直接 X 射线探测器,辐射闪烁体技术凭借其独特的能量转换机制,展现出显著优势:该技术能将高能 X 射线初步转化为可见光,再通过光电倍增管将光信号转换为电信号,便于后续的信号处理与分析。

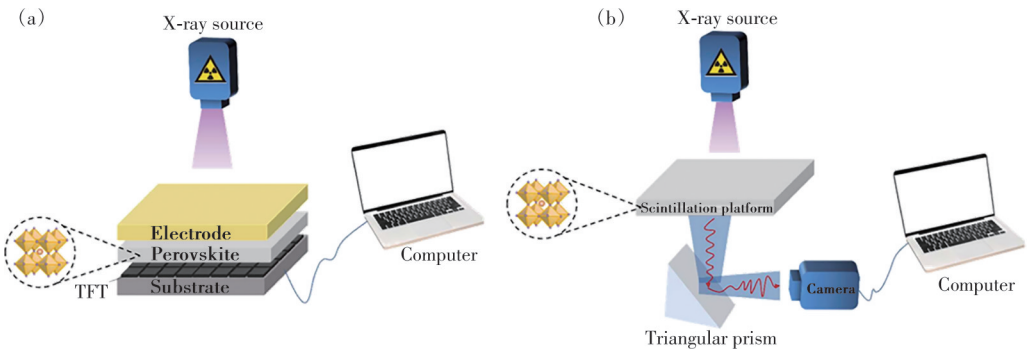


图 11 直接型(a)和间接型(b)X 射线探测器示意图^[112]

Fig.11 Schematic diagrams of direct-type(a) and indirect-type(b) X-ray detector^[112]

在众多闪烁体材料中,铜(I)基卤化物闪烁体,特别是 Cs₃Cu₂Cl₅ 和 Cs₃Cu₂I₅, 因其卓越的光学特性和稳定性,在 X 射线成像领域展现出巨大的应用潜力。Cs₃Cu₂I₅ 不仅具有高 PLQY 和大斯托克斯位移,还能通过优化合成方法进一步提升其性能,以满足高分辨率 X 射线成像的需求^[113-114]。Cs₃Cu₂I₅ 闪烁体的优势体现在多个方面。首先,其高 PLQY

和快速的闪烁衰减时间使其成为高效的 X 射线转换材料^[114];其次,通过调整合成条件,可制备出具有不同长度和空间分辨率的 Cs₃Cu₂I₅ 纳米线阵列,有效减少光散射,提升成像分辨率。例如,Yang 等采用溶液相合成与 AAO 模板辅助生长法,成功制备出 Cs₃Cu₂I₅ 纳米线阵列,实现了高达 20 lp·mm⁻¹ 的空间分辨率,这是迄今为止该类铜(I)基卤化

物闪烁体的最高值^[115]。此外,通过引入 InI_3 辅助合成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶实现了 73.7% 的 PLQY,并具有 161 nm 的大斯托克斯位移。其辐射发光光产量高达 $79\,279\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$,显著高于传统闪烁体如 CsI:Tl ($54\,000\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$)。并且, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶在空气中表现出优异的稳定性,30 天内 PLQY 无明显衰减,对热、湿度和氧化具有强抵抗力^[23]。

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 闪烁体同样表现出色,其 PLQY 高达 94.6%,辐射发光光产量达 $(34\,000\pm4\,000)\text{ photons}\cdot\text{MeV}^{-1}$,且在空气中接受 $174.6\text{ Gy}_{\text{air}}$ 的总 X 射线剂量后,仍能保持良好的操作稳定性。此外, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 在调制传递函数为 0.2 时,实现了 $9.6\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的高空间分辨率,并在 X 射线成像系统中以每秒 60 帧的速率展现了卓越性能^[116]。值得一提的是,新型无铅钙钛矿材料 CsCu_2I_3 凭借其一维晶体结构与取向薄膜技术,在 X 射线成像领域同样表现突出。通过近空间升华法制备的垂直纳米棒阵列显著降低了光散射,如图 12 所示,在 30 keV 的 X 射线激发下达到了 $7.5\text{ lp}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的分辨率,相较于传统非取向结构提升了一倍以上,同时兼具高光谱匹配度、优异空气稳定性及抗辐射特性等优点^[117]。

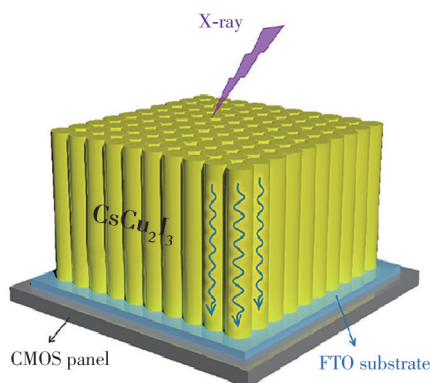


图 12 CsCu_2I_3 闪烁探测器示意图^[117]

Fig.12 Schematic illustration of CsCu_2I_3 scintillator detector^[117]

此外, Rb_2CuX_3 型材料在 X 射线检测和成像领域也展现出巨大潜力。这类材料不仅在紫外光和 X 射线照射下展现出明亮的蓝绿光发射,还在环境稳定性和成本效益方面表现出色。例如, Kopwithaya 等将 Rb_2CuCl_3 闪烁体嵌入聚二甲基硅氧烷基质中,成功实现了在紫外光和电离辐射下的明亮紫外发射^[118],并首次利用该材料获得了由商业数码相机捕获的物体详细信息,彰显了其作为 X 射线成像屏的强大潜力。 Rb_2CuBr_3 闪烁体则通过改进的配体辅助再沉淀法合成,产率高达 90%, PLQY 达 59.06%,其明亮的蓝光发射与商业 SiPM 的最高光学检测效率

波长相匹配^[119]。这些闪烁体不仅在室温下具有出色的热稳定性,还通过微波处理能够修复由湿度引起的损伤,恢复其发光特性和空间分辨率。

有机-无机铜卤化物闪烁体作为一类新型的高效率 X 射线转换材料,因其独特的晶格结构和优异的光学特性而备受关注。这类材料通常由有机阳离子和铜卤阴离子组成,能够实现高效的光致发光和辐射发光,展现出高光产量和优异的线性响应。特别是在 $(\text{TBA})\text{CuX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、 BMPC-BI 和 $(\text{TPP})_2\text{Cu}_4\text{I}_6\cdot 2\text{DMSO}$ 等化合物中,观察到了近乎 100% 的 PLQY 和宽带绿光发射,这些特性使得它们在 X 射线成像、安全检查和医学放射摄影等领域具有巨大的应用潜力。这些闪烁体的制备方法简便,可通过室温下的溶剂蒸发或反溶剂扩散法进行大规模合成,为工业化生产提供了便利。此外,这些闪烁体在柔性 X 射线成像中的应用也展示了其在非平面物体成像方面的独特优势,能够提供更准确、畸变更小的图像^[34,120-121]。

5.4 其他光电应用

铜(I)基卤化物材料因其多样化的光电性能,在其他光电领域同样展现出非凡的应用价值。特别是在荧光油墨、防伪技术、荧光粉以及光伏技术方面,铜(I)基卤化物材料正逐步成为推动相关领域发展的关键力量。

荧光油墨作为一种新型的防伪手段,在安全印刷与信息加密领域大放异彩。最近的研究进展表明,基于无铅金属卤化物钙钛矿的荧光油墨因其出色的光学性能和稳定性而备受关注。Liu 等利用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶制备的荧光油墨,在紫外光激发下展现出明亮的深蓝光发射,实现了信息加密与解密功能。如图 13(a)所示,将海豚图案作为防伪信息印在非荧光纸上,环境光下不可见,但在紫外光照射下,蓝色海豚图案清晰显现,紫外线因此成为信息解密的“钥匙”。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶高达 96.6% 的 PLQY 确保了其在防伪与信息安全领域的重要地位^[122]。此外,这些荧光油墨在加热、长期环境存储、水及紫外光照射下均能保持较高的稳定性,为其在实际应用中的可靠性提供了坚实保障。这些特性使得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 基荧光油墨成为未来防伪技术中一个有前景的选择。

在防伪领域,有机-无机铜卤化物纳米晶因其独特的光学性质和可逆相变能力而展现出巨大的应用潜力^[25]。特别是 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 这两种铜

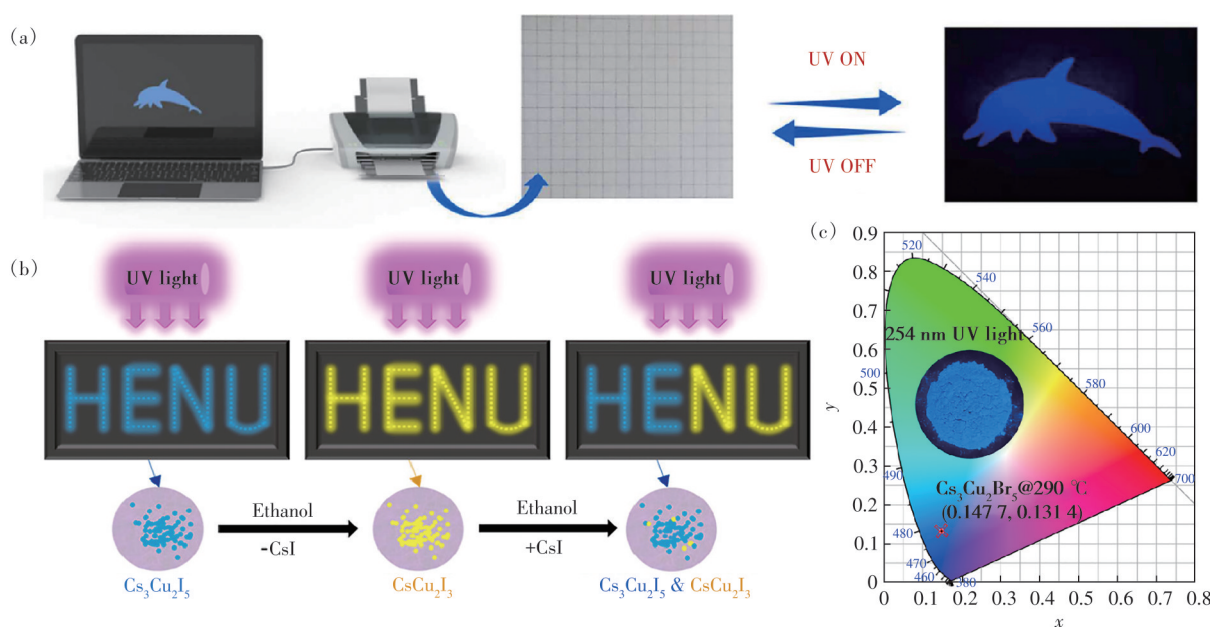


图 13 (a)将海豚图案作为防伪信息印在一张非荧光纸上的加密和解密过程^[122]; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶在“乙醇-乙醇+CsI”循环中写入无纺布上的 HENU 图案的可回收发射颜色变化^[123]; (c) 新鲜 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ 荧光粉(煅烧温度为 290 °C)在 298 nm 紫外线照射下的 CIE 色图^[26]

Fig.13 (a) Encryption/decryption process of dolphin pattern on non-fluorescent paper^[122]. (b) Recyclable emission color change of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ microcrystals under ethanol-ethanol+CsI cycles^[123]. (c) CIE chromaticity diagram of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ phosphor sintered at 290 °C^[26]

(I)基卤化物,通过简单的一步法即可在乙醇中室温合成,并能在乙醇或 CsI 的触发下实现发光颜色的可逆变化^[123]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 表现出蓝光发射(440 nm),而 CsCu_2I_3 则为黄光发射(552 nm),两者的发光峰均具有较大的斯托克斯位移和长荧光寿命,与 STE 发光机制相符。这种发光颜色的可逆变化不仅为防伪技术提供了新的可能性,而且由于其低成本、高稳定性和易于大规模生产的特点,使得它们在信息加密方面具有实际应用价值。如图 13(b)所示,通过在非织造布上使用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶体书写的“HENU”字样,在紫外线照射下可以由蓝色变为黄色,并且可以通过再次处理恢复为蓝色,展示了其在防伪应用中的可靠性和耐用性^[123]。这种低成本、高稳定性及易于大规模生产的特点,使得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 基防伪材料在金融票据、产品认证和安全文档等领域具有广泛的应用前景。

荧光粉在固态照明和显示技术中占据核心地位,尤其是在白光 LED 技术中。基于无铅铜(I)基卤化物的荧光粉,如 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$,展现出明亮的蓝色发光,发射峰位于 460 nm,PLQY 高达 23%。如图 13(c)所示,新鲜 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ 荧光粉在 298 nm 紫外线照射下的 CIE 色图显示了其优异的发光性能。此外,该荧光粉在空气中表现出极高的稳定

性,超过 30 天的暴露时间未见明显衰减^[26]。另一种基于一维铜-碘链的热变色荧光粉(如 Cu_4I_6 (4-二甲氨基-1-乙基吡啶)₂)则展示了接近 99.5% 的 PLQY,能够在多种光源激发下发光,为抗伪造和数字放射成像等领域提供了新的解决方案^[124]。铜(I)基卤化物单晶也展现出优异的光电性能,能够在多种激发源下发光,进一步拓展了其在抗伪造和固态照明设备中的应用前景^[125]。这些新型铜(I)基卤化物荧光粉的开发,为未来高效、环保的照明解决方案提供了新的可能性。

在光伏技术领域,铅基钙钛矿太阳能电池虽已实现超过 27% 的光电转换效率,但铅的毒性和材料的化学不稳定性限制了其广泛应用。为此,研究者们积极探索二价铜(II)基卤化物材料作为铅的替代品。例如, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ 作为一种二维层状钙钛矿材料,具有低至 1.81 eV 的带隙和高达约 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收系数,适合于薄膜太阳能电池中的光收集。尽管光电转换效率较低(0.2%),但该材料表现出优异的环境稳定性(耐湿热、耐紫外线),且不含铅,为开发低成本、环保型钙钛矿太阳能电池提供了新思路^[126]。 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-CuBr}_2\text{I}$ 作为另一种新型铜(II)基卤化物光伏材料,具有约 1.64 eV 的适宜带隙和约 $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的

高吸收系数,覆盖了大部分可见光光谱,并表现出非凡的疏水性和水稳定性^[127]。此外,准二维铜(II)基卤化物材料在热和湿度稳定性方面同样表现出色,具有约 1.8 eV 的间接带隙,适合作为硅基串联太阳能电池的顶电池活性层^[27]。虽然目前这些铜(II)基卤化物材料的光电转换效率相对较低,但通过进一步优化制备方法和器件结构,其性能有望得到显著提升。

6 总结与展望

铜(I)基卤化物材料作为光电领域一颗冉冉升起的新星,凭借其独特的物理化学性质、丰富的结构多样性和卓越的光电性能,正逐步崭露头角,引领着光电器件研究的新方向。本综述系统梳理了铜(I)基卤化物材料从晶体结构到光电应用的最新研究进展,探讨了其合成方法、发光机制、光学性质以及在 LED、光电探测器、X 射线闪烁体等光电器件中的应用。尽管该领域已展现出令人瞩目的进展和广阔的应用前景,但仍存在若干亟待解决的问题和挑战,主要包括合成控制的精准度、发光光谱的调谐范围与可控性、STE 发光机制的深入理解、材料稳定性的提升以及光电器件性能的进一步突破。针对这些问题,本文提出以下几条展望,以期对未来研究提供指导。

(1)合成控制与结构特性的精妙耦合。铜(I)基卤化物材料的合成控制与其结构特性之间存在着密不可分的联系。通过精细调控合成条件,如温度、溶剂、反应时间以及添加剂的使用,可以实现对铜(I)基卤化物材料晶体结构的精确调控。例如,对于纳米晶和薄膜的合成,热注入法、反溶剂辅助重结晶法、旋涂法以及热蒸发沉积法等,均能在一定程度上调控材料的形貌、尺寸和结晶度,进而影响其光电性能。未来研究需要进一步挖掘合成条件与结构特性之间的内在联系,开发更为高效、可控的合成方法,以制备出具有特定结构和优异性能的铜(I)基卤化物材料。同时,深入研究合成过程中的动力学和热力学过程,将有助于更好地理解材料结构的形成机制,为合成方法的优化提供坚实的理论指导。

(2)发光光谱的可控调谐。铜(I)基卤化物材料发光光谱的可控调谐是实现其在光电器件中广泛应用的关键所在。通过改变 A 位阳离子、卤素种类以及配位模式等,可以有效调控铜(I)基卤化物材料的电子结构和能带结构,进而实现对其

发光光谱的精确调控。例如,在铜(I)基卤化物 LED 中,通过精细调整 CsI 与 CuI 的量比,可以获得具有不同发射波长的复合薄膜,从而实现冷白光和暖白光发射的灵活调谐。未来研究需要继续探索发光光谱可控调谐的新方法和新机制,特别是在宽光谱范围内的连续调谐和高效发光方面。此外,还需关注发光光谱的稳定性和重复性,确保在实际应用中能够获得一致且可靠的发光性能。

(3)STE 发光机制的深入理解。STE 发光机制是铜(I)基卤化物材料发光调控的重要理论基础。在 STE 发光过程中,激子通过库伦相互作用与晶格畸变相互作用,形成 STE 态,进而发射出宽频带、大斯托克斯位移的光子。这一过程不仅决定了铜(I)基卤化物材料的发光特性,还为其发光调控提供了新思路。未来研究需要进一步深入探索 STE 发光机制的物理本质,揭示激子与晶格之间的相互作用机制以及 STE 态的形成和演化过程。同时,还需关注 STE 发光过程中的非辐射复合路径和能量损失机制,以提高发光效率和光谱质量。通过精细调控 STE 发光过程,有望实现铜(I)基卤化物材料发光性能的进一步提升。

(4)材料的稳定性提升。材料的稳定性是决定其在实际应用中的可行性的关键因素。铜(I)基卤化物材料虽然在许多方面展现出优异的性能,但其稳定性问题仍需引起高度重视。例如,在潮湿环境中,铜(I)基卤化物材料可能会发生水解反应导致性能下降;在高温条件下,材料可能会发生相变或分解等问题。未来研究仍需致力于提高铜(I)基卤化物材料的稳定性和长期耐久性。通过优化材料组成、改进合成方法、表面钝化处理和引入惰性壳层等手段,可以有效提升材料的抗水解性、热稳定性和光稳定性。此外,还需关注材料在实际应用环境中的长期性能变化,为材料的商业化应用提供可靠保障。

(5)光电器件性能突破与多元化应用拓展。铜(I)基卤化物材料在光电器件中的应用已经取得了显著进展,但仍面临诸多挑战和机遇。例如,在 LED 领域,如何提高器件 EQE、降低开启电压和延长器件寿命等问题仍需解决;在光电探测器领域,如何提高光响应率、比探测率和响应速度等问题也值得深入研究。未来的研究需要继续探索铜(I)基卤化物材料在光电器件中的应用潜力,通过材料改性、优化器件结构和界面工程等手段,

实现光电器件性能的进一步提升。同时,还需关注器件的可靠性和稳定性问题,确保在实际应用中能够获得稳定且可靠的性能表现。通过不懈努力,铜(I)基卤化物材料有望在光电器件领域实现更广泛的应用和更高的价值。

展望未来,铜(I)基卤化物材料的研究与应用仍充满无限可能。随着合成策略的不断优化、材料结构的精细调控以及新型应用领域的持续探索,铜(I)基卤化物材料有望在光电器件领域创

造更加辉煌的成就。我们期待更多的研究者加入到这一领域,共同推动铜(I)基卤化物材料的发展,为光电科技的进步贡献智慧与力量。本综述仅为抛砖引玉,相信在不久的将来,铜(I)基卤化物材料将绽放出更加耀眼的光芒。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250167>

参 考 文 献:

- [1] LIN S L, MA Z Z, JI X Z, *et al.* Efficient large-area (81 cm^2) ternary copper halides light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 13% via host-guest strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(29): 2313570.
- [2] QU J F, XU S H, SHAO H B, *et al.* Recent progress of copper halide perovskites: properties, synthesis and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(19): 6260-6275.
- [3] NAH Y, SOLANKI D, KIM D H. All-inorganic non-perovskite copper halides for light emission [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(12): 101171.
- [4] GUO H, SHI L L, SHI Z L, *et al.* Direct synthesis of high quantum yield lead-free CsCu_2I_3 powder in water and its application in yellow LED [J]. *Exploration*, 2025, 5(1): 20240004.
- [5] LI R, LIU X, CHEN J Z. Opportunities and challenges of hole transport materials for high-performance inverted hybrid-perovskite solar cells [J]. *Exploration*, 2023, 3(3): 20220027.
- [6] ZHANG Z L, VOGELBACHER F, SONG Y L, *et al.* Bio-inspired optical structures for enhancing luminescence [J]. *Exploration*, 2023, 3(4): 20220052.
- [7] HAN T H, JANG K Y, DONG Y T, *et al.* A roadmap for the commercialization of perovskite light emitters [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2022, 7(10): 757-777.
- [8] 韩冰, 庆轶朝, 周志明, 等. 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1344-1368. HAN B, QING Y Z, ZHOU Z M, *et al.* Recent progress of lead-free metal halide perovskite variant luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1344-1368. (in Chinese)
- [9] 方文惠, 张灵骄, 陆冠桦, 等. 无铅钙钛矿发光二极管的实现及研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1422-1438. FANG W H, ZHANG L J, LU G H, *et al.* Preparation and research progress of lead-free perovskite light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1422-1438. (in Chinese)
- [10] SUN Z T, CHEN X W, YIN W J. Comprehensive first-principles studies on phase stability of copper-based halide perovskite derivatives $A_1\text{Cu}_m\text{X}_n$ ($A = \text{Rb}$ and Cs ; $X = \text{Cl}$, Br , and I) [J]. *J. Semicond.*, 2020, 41(5): 052201.
- [11] MA Z Z, JI X Z, LIN S L, *et al.* Recent advances and opportunities of eco-friendly ternary copper halides: a new superstar in optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(44): 2300731.
- [12] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG P, *et al.* Photophysics in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($X = \text{Cl}$, Br , or I): highly luminescent self-trapped excitons from local structure symmetrization [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3462-3468.
- [13] ROCCANOVA R, YANGUI A, NHALIL H, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 5$) [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(3): 269-274.
- [14] ROCCANOVA R, YANGUI A, SEO G, *et al.* Bright luminescence from nontoxic CsCu_2X_3 ($X = \text{Cl}$, Br , I) [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2019, 1(4): 459-465.
- [15] LI Q, CHEN Z W, YANG B, *et al.* Pressure-induced remarkable enhancement of self-trapped exciton emission in one-dimensional CsCu_2I_3 with tetrahedral units [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(4): 1786-1791.
- [16] 张嘉倍, 王超, 肖家文, 等. 有机-无机杂化铜(I)基卤化物闪烁体研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 1705-1720. ZHANG J B, WANG C, XIAO J W, *et al.* Research progress on organic-inorganic hybrid cuprous halide scintillators [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1705-1720. (in Chinese)
- [17] SUN Q D, SADHU A, LIE S, *et al.* Critical review of Cu-based hole transport materials for perovskite solar cells: from

- theoretical insights to experimental validation [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(31): 2402412.
- [18] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [19] SEO G, JUNG H, CREASON T D, *et al.* Lead-free halide light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 7% using host-dopant strategy [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(7): 2584-2593.
- [20] LIANG W Q, LI Y, MA J L, *et al.* A solution-processed ternary copper halide thin films for air-stable and deep-ultraviolet-sensitive photodetector [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(33): 17213-17221.
- [21] 曹思骏, 王忆家, 安康, 等. 零维金属卤化物($C_{24}H_{20}P$)CuI₂的发光性能及X射线成像[J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 568-578.
- CAO S J, WANG Y J, AN K, *et al.* Luminescent properties and X-ray imaging research of zero dimensional metal halide ($C_{24}H_{20}P$) CuI₂ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 568-578. (in Chinese)
- [22] 李雯, 李云云, 迟晓慧, 等. X射线成像用零维无铅杂化卤化物闪烁体研究进展(特邀)[J]. *激光与光电子学进展*, 2024, 61(3): 0334001.
- LI W, LI Y Y, CHI X H, *et al.* Research progresses of zero-dimensional lead-free hybrid halides scintillators for X-ray imaging (invited) [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2024, 61(3): 0334001. (in Chinese)
- [23] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG W Z, *et al.* Efficient and reabsorption-free radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals with self-trapped excitons [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(11): 2000195.
- [24] ZHANG F, ZHAO Z H, CHEN B K, *et al.* Strongly emissive lead-free 0D Cs₃Cu₂I₅ perovskites synthesized by a room temperature solvent evaporation crystallization for down-conversion light-emitting devices and fluorescent inks [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(8): 1901723.
- [25] ZHANG F, LIANG W Q, WANG L T, *et al.* Moisture-induced reversible phase conversion of cesium copper iodine nanocrystals enables advanced anti-counterfeiting [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(47): 2105771.
- [26] HUANG X Y, WANG S Y, DEVAKUMAR B, *et al.* One-step low-temperature solid-state synthesis of lead-free cesium copper halide Cs₃Cu₂Br₅ phosphors with bright blue emissions [J]. *Mater. Today Chem.*, 2022, 23: 100678.
- [27] FABIAN D M, ZILLER J W, SOLIS-IBARRA D, *et al.* Demonstration of photovoltaic action and enhanced stability from a quasi-two-dimensional hybrid organic-inorganic copper-halide material incorporating divalent organic groups [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(3): 2178-2187.
- [28] LIN H R, ZHOU C K, TIAN Y, *et al.* Low-dimensional organometal halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(1): 54-62.
- [29] LI Y Y, ZHOU Z C, TEWARI N, *et al.* Progress in copper metal halides for optoelectronic applications [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(13): 4796-4820.
- [30] HUI Y S Q, CHEN S Y, LIN R C, *et al.* Photophysics in Cs₃Cu₂I₅ and CsCu₂I₃ [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(19): 7088-7107.
- [31] ZHANG R L, MAO X, ZHENG D Y, *et al.* A lead-free all-inorganic metal halide with near-unity green luminescence [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2020, 14(5): 2000027.
- [32] MENG X, JI S J, WANG Q J, *et al.* Organic-inorganic hybrid cuprous-based metal halides for warm white light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(31): 2203596.
- [33] LIAN L Y, WANG X, ZHANG P, *et al.* Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(29): 6919-6926.
- [34] FANG S F, DU A X, ZHOU B, *et al.* Regulation of self-trapped excitons in an organic-inorganic hybrid Cu(I) halide with mixed halogens for use in advanced anticounterfeiting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(8): 2202952.
- [35] LI S R, LUO J J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [36] GUO Q X, ZHAO X, SONG B X, *et al.* Light emission of self-trapped excitons in inorganic metal halides for optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(52): 2201008.
- [37] ZHOU L, LIAO J F, KUANG D B. An overview for zero-dimensional broadband emissive metal-halide single crystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100544.
- [38] WANG X M, MENG W W, LIAO W Q, *et al.* Atomistic mechanism of broadband emission in metal halide perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(3): 501-506.

- [39] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [40] CHENG P F, SUN L, FENG L, *et al.* Colloidal synthesis and optical properties of all-inorganic low-dimensional cesium copper halide nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 131(45): 16233-16237.
- [41] YUAN Z, ZHOU C K, TIAN Y, *et al.* One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14051.
- [42] MAO L L, GUO P J, KEPENEKIAN M, *et al.* Structural diversity in white-light-emitting hybrid lead bromide perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(40): 13078-13088.
- [43] YIN J, ZHANG Y H, BRUNO A, *et al.* Intrinsic lead ion emissions in zero-dimensional Cs₄PbBr₆ nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(12): 2805-2811.
- [44] BENIN B M, DIRIN D N, MORAD V, *et al.* Highly emissive self-trapped excitons in fully inorganic zero-dimensional tin halides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(35): 11329-11333.
- [45] WU G H, ZHOU C K, MING W M, *et al.* A one-dimensional organic lead chloride hybrid with excitation-dependent broadband emissions [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(6): 1443-1449.
- [46] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [47] MCCALL K M, STOUMPOS C C, KOSTINA S S, *et al.* Strong electron-phonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites A₃M₂I₉ (A= Cs, Rb; M= Bi, Sb) [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(9): 4129-4145.
- [48] TAN Z F, HU M C, NIU G D, *et al.* Inorganic antimony halide hybrids with broad yellow emissions [J]. *Sci. Bull.*, 2019, 64(13): 904-909.
- [49] SMITH M D, JAFFE A, DOHNER E R, *et al.* Structural origins of broadband emission from layered Pb-Br hybrid perovskites [J]. *Chem. Sci.*, 2017, 8(6): 4497-4504.
- [50] ZHOU C K, LIN H R, HE Q Q, *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids [J]. *Mater. Sci. Eng. : R: Rep.*, 2019, 137: 38-65.
- [51] TILCHIN J, DIRIN D N, MAIKOV G I, *et al.* Hydrogen-like Wannier-Mott excitons in single crystal of methylammonium lead bromide perovskite [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6363-6371.
- [52] D' ANDREA A, DEL SOLE R. Wannier-Mott excitons in semi-infinite crystals: wave functions and normal-incidence reflectivity [J]. *Phys. Rev. B*, 1982, 25(6): 3714-3730.
- [53] NEOGI A, LEE C W, EVERITT H O, *et al.* Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface Plasmon coupling [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(15): 153305.
- [54] KOBITSKI A Y, ZHURAVLEV K S, WAGNER H P, *et al.* Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(11): 115423.
- [55] SMITH M D, CONNOR B A, KARUNADASA H I. Tuning the luminescence of layered halide perovskites [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3104-3139.
- [56] CONG M Y, ZHANG Q K, YANG B, *et al.* Bright triplet self-trapped excitons to dopant energy transfer in halide double-perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(20): 8671-8678.
- [57] YUAN F, LIU X Y, ZHANG S T, *et al.* Efficient and stable deep-blue 0D copper-based halide TEA₂Cu₂I₄ with near-unity photoluminescence quantum yield for light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(23): 1919.
- [58] LIU X Y, YUAN F, ZHU C R, *et al.* Near-unity blue luminance from lead-free copper halides for light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106664.
- [59] POPY D A, SAPAROV B. "This or that"-light emission from hybrid organic-inorganic *vs.* coordination Cu(I) halides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(2): 521-560.
- [60] BARANOV A Y, RAKHMANOVA M I, HEI X Z, *et al.* A new subclass of copper(I) hybrid emitters showing TADF with near-unity quantum yields and a strong solvatochromic effect [J]. *Chem. Commun.*, 2023, 59(20): 2923-2926.
- [61] BODEN P, DI MARTINO-FUMO P, BUSCH J M, *et al.* Investigation of luminescent triplet states in tetranuclear Cu^I complexes: thermochromism and structural characterization [J]. *Chemistry*, 2021, 27(17): 5439-5452.
- [62] YAN S S, KONG Y C, ZHANG Z H, *et al.* Enhanced optoelectronic performance induced by ion migration in lead-free CsCu₂I₃ single-crystal microrods [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(44): 49975-49985.
- [63] WANG B Q, CHEN C, YANG X, *et al.* Pressure-assisted cooling to grow ultra-stable Cs₃Cu₂I₅ and CsCu₂I₃ single

- crystals for solid-state lighting and visible light communication [J]. *EcoMat*, 2022, 4(2): e12184.
- [64] GUO Z H, LI J Z, PAN R K, *et al.* All-inorganic copper(I)-based ternary metal halides: promising materials toward optoelectronics [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(29): 15560-15576.
- [65] LI Z Q, ZUO C L, LIU X Y, *et al.* Room-temperature crystallization of ultralong (≈ 3.5 nm) CsCu_2I_3 microbelt to suppress carrier recombination for high-performance UV heterojunction photodetector [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(4): 2102315.
- [66] LIN R C, GUO Q L, ZHU Q, *et al.* All-inorganic CsCu_2I_3 single crystal with high-PLQY ($\approx 15.7\%$) intrinsic white-light emission via strongly localized 1D excitonic recombination [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1905079.
- [67] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547.
- [68] CREASON T D, YANGUI A, ROCCANOVA R, *et al.* Rb_2CuX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$): 1D all-inorganic copper halides with ultra-bright blue emission and up-conversion photoluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(2): 1901338.
- [69] JUN T, HANDA T, SIM K, *et al.* One-step solution synthesis of white-light-emitting films via dimensionality control of the Cs-Cu-I system [J]. *APL Mater.*, 2019, 7(11): 111113.
- [70] XU X, FAN C, QI Z D, *et al.* CsCu_2I_3 nanoribbons on various substrates for UV photodetectors [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(9): 9625-9634.
- [71] XU X, JIANG S, FAN C, *et al.* Centimeter-scale growth of unidirectional CsCu_2I_3 wire arrays for high performance UV photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201107.
- [72] LI Y, MA J L, LIANG W Q, *et al.* Template-confined growth of copper halides micro-wire arrays for highly polarization-sensitive deep-ultraviolet photodetectors with a polarization sensitivity of 4.45 [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 451: 138531.
- [73] MA J L, ZHANG M Y, JIANG H F, *et al.* Kinetically regulated growth of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single-crystalline thin films for highly responsive and stable deep-ultraviolet photodetectors [J]. *Nano Today*, 2023, 52: 101970.
- [74] LUO Z S, LI Q, ZHANG L M, *et al.* 0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{and Cl}$) nanocrystals: colloidal syntheses and optical properties [J]. *Small*, 2020, 16(3): 1905226.
- [75] VASHISHTHA P, HOOPER T J N, FANG Y N, *et al.* Room temperature synthesis of low-dimensional rubidium copper halide colloidal nanocrystals with near unity photoluminescence quantum yield [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(1): 59-65.
- [76] LI Y Y, VASHISHTHA P, ZHOU Z C, *et al.* Room temperature synthesis of stable, printable $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($X = \text{I}, \text{Br/I}, \text{Br}, \text{Br/Cl}, \text{Cl}$) colloidal nanocrystals with near-unity quantum yield green emitters ($X = \text{Cl}$) [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5515-5524.
- [77] CHEN P, BAI Y, LYU M Q, *et al.* Progress and perspective in low-dimensional metal halide perovskites for optoelectronic applications [J]. *Sol. RRL*, 2018, 2(3): 1700186.
- [78] ZENG F J, GUO Y Y, HU W, *et al.* Green anti-solvent assisted crystallization strategy for air-stable uniform $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite films with highly efficient blue photoluminescence [J]. *J. Lumin.*, 2020, 223: 117178.
- [79] MA Z Z, SHI Z F, QIN C C, *et al.* Stable yellow light-emitting devices based on ternary copper halides with broadband emissive self-trapped excitons [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4475-4486.
- [80] SEBASTIA-LUNA P, NAVARRO-ALAPONT J, SESSOLO M, *et al.* Solvent-free synthesis and thin-film deposition of cesium copper halides with bright blue photoluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(24): 10205-10210.
- [81] LIU X Y, YU Y, YUAN F, *et al.* Vacuum dual-source thermal-deposited lead-free $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ films with high photoluminescence quantum yield for deep-blue light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(47): 52967-52975.
- [82] WANG C, ZHAO F Z, ZHOU Z Y, *et al.* Self-powered $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Si}$ heterojunction UV photodetectors prepared by pulsed-laser deposition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 905: 164245.
- [83] QUAN L N, GARCÍA DE ARQUER F P, SABATINI R P, *et al.* Perovskites for light emission [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(45): 1801996.
- [84] LI X X, ZHANG L C, ZHENG Q Y, *et al.* Cesium copper iodide perovskite nanoscale-thick films with tunable photoluminescence for white light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 5(1): 917-924.
- [85] ZHOU Z C, LI Y Y, XING Z S, *et al.* Rapid synthesis of bright, shape-controlled, large single crystals of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ for phase pure single ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) and mixed halides ($X = \text{Br/Cl}$) as the blue and green components for printable white light-emitting devices [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, 8(20): 2101471.
- [86] CHEN H, ZHU L, XUE C, *et al.* Efficient and bright warm-white electroluminescence from lead-free metal halides [J].

- Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 1421.
- [87] MA Z Z, JI X Z, WANG M, *et al.* Carbazole-containing polymer-assisted trap passivation and hole-injection promotion for efficient and stable CsCu₂I₃-based yellow LEDs [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(27): 2202408.
- [88] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* High color-rendering index and stable white light-emitting diodes by assembling two broadband emissive self-trapped excitons [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(2): 2001367.
- [89] LIU S N, YUE Y F, ZHANG X H, *et al.* A controllable and reversible phase transformation between all-inorganic perovskites for white light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(25): 8374-8379.
- [90] SUN F L, LIU T Y, RAN P, *et al.* Top-emitting microcavity light-emitting diodes based on all-thermally evaporated lead-free copper halide self-trapped-exciton emitters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(15): 3431-3437.
- [91] GU Y Z, YAO X, LONG M Y, *et al.* Ultra-broadband light-emitting diodes from co-evaporated lead-free CsCu₂I₃ [J]. *Mater. Lett.*, 2022, 323: 132607.
- [92] ZHANG J, DUAN C B, HAN C M, *et al.* Balanced dual emissions from tridentate phosphine-coordinate copper(I) complexes toward highly efficient yellow OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(28): 5975-5979.
- [93] XIE M C, HAN C M, ZHANG J, *et al.* White electroluminescent phosphine-chelated copper iodide nanoclusters [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(16): 6606-6610.
- [94] XIE M C, HAN C M, LIANG Q Q, *et al.* Highly efficient sky blue electroluminescence from ligand-activated copper iodide clusters: overcoming the limitations of cluster light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(6): eaav9857.
- [95] ZHANG N, HU H, QU L, *et al.* Overcoming efficiency limitation of cluster light-emitting diodes with asymmetrically functionalized biphosphine Cu₄I₄ cubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(14): 6551-6557.
- [96] WANG Q, WANG C E, WANG Z H, *et al.* Achieving efficient neutron and gamma discrimination in a highly stable ⁶Li-loaded Cs₃Cu₂I₅ perovskite scintillator [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(39): 9066-9071.
- [97] CHEN J X, LIU X Y, LI Z Q, *et al.* Work-function-tunable MXenes electrodes to optimize p-CsCu₂I₃/n-Ca₂Nb_{3-x}Ta_xO₁₀ junction photodetectors for image sensing and logic electronics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(24): 2201066.
- [98] ZHANG Z X, LI C, LU Y, *et al.* Sensitive deep ultraviolet photodetector and image sensor composed of inorganic lead-free Cs₃Cu₂I₅ perovskite with wide bandgap [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(18): 5343-5350.
- [99] LI Y, SHI Z F, WANG L T, *et al.* Solution-processed one-dimensional CsCu₂I₃ nanowires for polarization-sensitive and flexible ultraviolet photodetectors [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(6): 1613-1622.
- [100] LI M D, CAO C S, LIU W B, *et al.* Orientation regulation of one-dimensional CsCu₂I₃ perovskites for visible-blind ultraviolet photodetectors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(28): 6462-6467.
- [101] XU R Y, LIU X Y, BI Z Y, *et al.* Novel near-unity 0D organic-inorganic copper-based halide TEA₂Cu₂Br₄ for high-efficiency and stable ultraviolet photodetectors [J]. *Org. Electron.*, 2025, 140: 107215.
- [102] ZOU C, LIU Q, CHEN K, *et al.* A high-performance polarization-sensitive and stable self-powered UV photodetector based on a dendritic crystal lead-free metal-halide CsCu₂I₃/GaIn heterostructure [J]. *Mater. Horiz.*, 2022, 9(5): 1479-1488.
- [103] XU S H, TANG J Q, QU J F, *et al.* Lead-free copper-based perovskite nanonets for deep ultraviolet photodetectors with high stability and better performance [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(19): 3264.
- [104] LV J N, LU X Y, LI X, *et al.* Epitaxial growth of lead-free 2D Cs₃Cu₂I₅ perovskites for high-performance UV photodetectors [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2201715.
- [105] HE S L, ZHANG L C, TIAN D, *et al.* Pulsed laser deposition of lead-free Cs₃Cu₂Br₅ thin films on GaN substrate for ultraviolet photodetector applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 937: 168538.
- [106] YANG J, KANG W, LIU Z Z, *et al.* High-performance deep ultraviolet photodetector based on a one-dimensional lead-free halide perovskite CsCu₂I₃ film with high stability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(16): 6880-6886.
- [107] HAN S C, QUAN J L, WANG D, *et al.* Anisotropic growth of centimeter-size CsCu₂I₃ single crystals with ultra-low trap density for aspect-ratio-dependent photodetectors [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(7): 2206417.
- [108] LI Z Q, LI Z L, SHI Z F, *et al.* Facet-dependent, fast response, and broadband photodetector based on highly stable all-inorganic CsCu₂I₃ single crystal with 1D electronic structure [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(28): 2002634.
- [109] HE Y, OU K, ZHANG W T, *et al.* Lead-free CsCu₂I₃ thin films prepared by one-step chemical vapor deposition method for ultraviolet photodetector [J]. *J. Appl. Phys.*, 2024, 135(15): 155301.
- [110] WANG Z C, GUO J L, LIN Q S, *et al.* Novel, green, and scalable aqueous synthesis of yellow-green emitting Cs₃Cu₂Cl₅ scintillator and its application in high-resolution TFT panel for X-ray imaging detector [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(3): 2202059.

- [111] WANG Q, ZHOU Q, NIKL M, *et al.* Highly resolved X-ray imaging enabled by In(I) doped perovskite-like $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystal scintillator [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(11): 2200304.
- [112] ZHOU C, HAN M Y, XIAO Y R, *et al.* Lead-free perovskites and derivatives enable direct and scintillation-type X-ray detection [J]. *Mater. Sci. Eng. : R: Rep.*, 2023, 156: 100756.
- [113] LI N, XU Z W, XIAO Y R, *et al.* FLEXIBLE, high scintillation yield $\text{Cu}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ film made of ball-milled powder for high spatial resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(5): 2102232.
- [114] YAO Q, LI J M, LI X S, *et al.* High-quality $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single-crystal is a fast-decaying scintillator [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(23): 2201161.
- [115] HUI J, RAN P, SU Y R, *et al.* High-resolution X-ray imaging based on solution-phase-synthesized $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ scintillator nanowire array [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126(30): 12882-12888.
- [116] ZHOU Q, REN J W, XIAO J W, *et al.* Highly efficient copper halide scintillators for high-performance and dynamic X-ray imaging [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 19894-19902.
- [117] ZHANG M Y, ZHU J S, YANG B, *et al.* Oriented-structured CsCu_2I_3 film by close-space sublimation and nanoscale seed screening for high-resolution X-ray imaging [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(3): 1392-1399.
- [118] NAEWTHONG W, JUNTAPO W, AMARIT R, *et al.* Rubidium copper chloride scintillator for X-ray imaging screen [J]. *Opt. Mater. Express*, 2022, 12(1): 308-316.
- [119] HAN L L, ZHANG H, NING Y Y, *et al.* Environmentally stable one-dimensional copper halide based ultra-flexible composite film for low-cost X-ray imaging screens [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 430: 132826.
- [120] MAO P, TANG Y A, WANG B H, *et al.* Organic-inorganic hybrid cuprous halide scintillators for flexible X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(19): 22295-22301.
- [121] CHEN K L, CHEN B K, XIE L L, *et al.* Organic-inorganic copper halide compound with a near-unity emission: large-scale synthesis and diverse light-emitting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(10): 2310561.
- [122] GAO F, ZHU X N, FENG Q S, *et al.* Deep-blue emissive $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskites nanocrystals with 96.6% quantum yield *via* InI_3 -assisted synthesis for light-emitting device and fluorescent ink applications [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107270.
- [123] ZHANG X T, ZHOU B, CHEN X P, *et al.* Reversible transformation between $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ and CsCu_2I_3 perovskite derivatives and its anticounterfeiting application [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(1): 399-405.
- [124] SONG K H, WANG J J, FENG L Z, *et al.* Thermochromic phosphors based on one-dimensional ionic copper-iodine chains showing solid-state photoluminescence efficiency exceeding 99% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(38): e202208960.
- [125] WEI J H, YU Y W, LUO J B, *et al.* Bright cyan-emissive copper(I)-halide single crystals for multi-functional applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(16): 2200724.
- [126] LI X L, LI B C, CHANG J H, *et al.* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$: a lead-free, highly stable two-dimensional perovskite for solar cell applications [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, 1(6): 2709-2716.
- [127] LI X L, ZHONG X L, HU Y, *et al.* Organic-inorganic copper(II)-based material: a low-toxic, highly stable light absorber for photovoltaic application [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(8): 1804-1809.



张淞婷(2000-),女,河北秦皇岛人,硕士研究生,2022年于陕西科技大学获得学士学位,主要从事铜基卤化物发光材料及其光电器件的研究。
E-mail: zhangsongting@stu.xjtu.edu.cn



袁方(1989-),男,河南商丘人,博士,副教授,2018年于西安交通大学获得博士学位,主要从事金属卤化物光电材料与器件的研究。
E-mail: yuanf121@xjtu.edu.cn



吴朝新(1973-),男,陕西咸阳人,博士,教授,2003年于北京大学获得博士学位,主要从事发光与光伏器件及其相关材料的研究。
E-mail: zhaixinwu@mail.xjtu.edu.cn