

文章编号: 1000-7032(2023)05-0801-18

Cs₃Cu₂I₅制备与光电应用研究进展

王 珉, 吴亚锋, 郑 堃, 谢玲玲, 刘 哲, 皮慧慧, 陈冰昆*

(北京理工大学 光电学院, 北京 100081)

摘要: 铅基卤化物钙钛矿材料具有优异的光电性质,在光电器件中被广泛应用,包括太阳能电池、发光二极管(LED)、光电探测器、激光器等。但是,材料的低稳定性与铅的毒性成为其进一步商业化进程的绊脚石,因此发展全无机非铅卤化物钙钛矿及其衍生物成为目前的研究热点之一。Cs₃Cu₂I₅是近期发展起来的新型全无机非铅钙钛矿衍生物,因其具有无毒、良好的环境稳定性、优异的光学性能等优势,在诸多领域具有广阔的应用前景。本文总结了Cs₃Cu₂I₅单晶、纳米晶、粉末、薄膜的制备方法,详细分析了其物理特性,归纳了其在LED、紫外光电探测、闪烁体等领域的应用,并对其在光电领域面临的挑战及前景进行了展望。

关键词: 非铅钙钛矿; Cs₃Cu₂I₅; 自限激子; 发光二极管; 光电探测

中图分类号: O482.31; TB34; TN36 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220395

Synthesis and Optoelectronic Applications of Cs₃Cu₂I₅

WANG Min, WU Yafeng, ZHENG Kun, XIE Lingling, LIU Zhe, PI Huihui, CHEN Bingkun*

(School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

* Corresponding Author, E-mail: chenbk@bit.edu.cn

Abstract: Lead halide perovskites have a wide range of application prospects in optoelectronic devices, including solar cells, light-emitting diodes (LEDs), photodetectors, lasers, etc. However, the poor material stability and the inherent toxicity of lead have hindered its further commercialization. Therefore, all-inorganic lead-free halide perovskites and their derivatives have become one of the research hotspots. Cs₃Cu₂I₅ is a new all-inorganic lead-free halide perovskite derivative, which allows the possibility to be applied in a variety of fields due to its nontoxicity, excellent optical properties and good stability under ambient conditions. This article introduces the various synthesis methods, physical properties and the applications in LEDs, ultraviolet photodetectors, scintillators and other fields of Cs₃Cu₂I₅. In addition, the challenges and prospects of Cs₃Cu₂I₅ in optoelectronic fields are presented.

Key words: perovskite; Cs₃Cu₂I₅; self-trapped excitations; light-emitting diode(LED); photodetector

1 引 言

由于卤化物钙钛矿材料具有高光吸收系数、带隙可调、高载流子迁移率等特性,被认为是极具潜力的新一代半导体光电材料,引起了人们的广泛关注^[1-3]。通常,卤化物钙钛矿的化学式为ABX₃,其中A为一价阳离子,B是二价金属阳离子,X是

卤素阴离子^[4-7]。卤化物钙钛矿材料在激光^[8-9]、光伏和发光^[10-11]、光电探测^[12]、柔性电子^[13]等领域有着广泛的应用。其中,基于铅基钙钛矿的太阳能电池的功率转换效率超过25%^[14-15],发光二极管(LED)的外量子效率超过28%^[16-17]。

尽管铅基卤化物钙钛矿材料具有优异的光电性质,但是材料的低稳定性与铅的毒性仍面临着

收稿日期: 2022-11-21; 修订日期: 2022-12-13

基金项目: GF科技173技术领域基金(2021-JCJQ-2JJ-0199); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放课题(2022GXYSOF20); 金桥工程种子资金资助项目(ZZ22002)

Supported by The Funding of Foundation Enhancement Program(2021-JCJQ-2JJ-0199); Open Foundation of Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metals and Featured Materials(2022GXYSOF20); Beijing Goldbridge Project(ZZ22002)

巨大挑战^[18-19]。因此,非铅钙钛矿及其衍生物是重要发展方向之一,例如,锡基、铋基、铜基、铋基等材料体系^[20-21]。全无机铜基钙钛矿衍生物因铜元素含量丰富、环境友好、稳定性强等特点,引起了广泛关注,例如, Rb_2CuX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)^[22]、 CsCu_2X_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[23-24]、 Cs_2CuX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[25]、 $\text{Cs}_4\text{Cu-Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ^[26-27]等。

根据八面体金属卤化物单元的空间或电子结构排列,金属卤化物的晶体结构可分为三维(3D)网络、二维(2D)层、一维(1D)链和零维(0D)隔离结构。与3D结构相比,零维金属卤化物具有独特的“主-客”体结构,即独立的阴离子金属卤化物多面体客体规则有序地分布在有机阳离子或碱金属阳离子形成的主体框架中,因此具有独特的光电特性,如较大的激子结合能^[28]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 是一种零维金属卤化物,具有自限激子(STE)复合发光的特征:宽光谱、长寿命、大斯托克斯位移以及大激子结合能,并且具有良好的稳定性。2018年,Jun等首次报道了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的高效发光特性^[29]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的晶体结构属于正交晶系,具有两种类型

的 Cu^+ 位点(四面体位和三角形位),共同组成了 $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$,每个 $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ 被 Cs^+ 离子隔离,形成典型的零维电子结构。

本文对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的制备方法与物理性质进行了总结,并介绍了其在发光二极管、紫外光电探测、闪烁体等领域的研究进展,最后展望了该材料面临的挑战以及未来潜在的应用前景。

2 制备方法

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的报道最早可追溯到1988年,Hartl等使用液相与固相法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体^[30];2003年,Wojakowska等使用熔融法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体,重点研究了其相变与生长条件^[31]。2018年,Jun等使用反溶剂蒸汽辅助结晶法与旋涂法分别制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶与薄膜^[29]。通过不同的方法可以制备不同形态的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料,例如,单晶^[28]、薄膜^[32]、纳米晶^[33]、粉末^[34]以及各种复合材料^[35-37],如图1所示。表1汇总了不同形态 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的制备方法及生长条件,下面对其进行详细阐述。

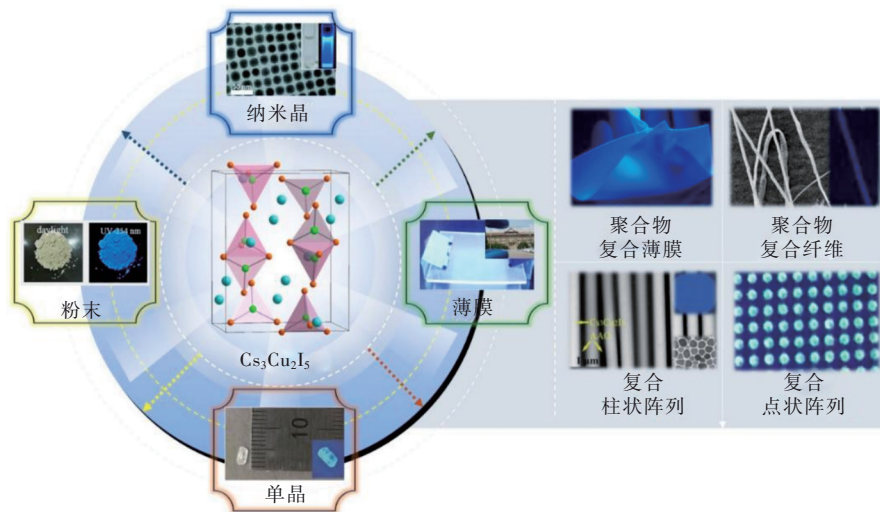


图1 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体结构、形态^[28,32-34]及复合材料^[35-37]类型。

Fig.1 Crystal structure, morphology^[28,32-34] and composite material^[35-37] of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$.

表1 不同形态 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的制备方法

Tab. 1 Synthesis method of different morphology

形态	制备方法	温度/ $^{\circ}\text{C}$	环境	时间	Ref
单晶	反溶剂蒸汽辅助结晶法	60	密封	48 h	[28]
薄膜	旋涂法	退火 100	/	退火 1 h	
单晶	反溶剂蒸汽辅助结晶法	60	密封	48 h	[38]
单晶	反溶剂蒸汽辅助结晶法	60	密封	24 h	[39]
单晶	室温溶剂蒸发结晶法	室温	通风	~12 h	[40]

表 1(续)

形态	制备方法	温度/ $^{\circ}\text{C}$	环境	时间	Ref
单晶	溶液法	/	/	/	[41]
单晶	饱和结晶法	62	/	30 d	[42]
单晶	布里奇曼炉法	450	真空	96 h	[43]
单晶	双源气相沉积	630	Ar	20 min	[44]
纳米晶	热注入	120	N_2	>30 min	[33]
纳米晶	热注入	150	真空	>1.5 h	[45]
纳米晶	热注入	120	/	/	[46]
纳米晶	热注入	160	N_2	>4 h	[47]
纳米晶	热注入	180	N_2	1 h	[48]
纳米晶	热注入	150	N_2	1 h	[49]
纳米晶	热注入	150	Ar	/	[50]
纳米晶	一锅法	100	Ar	15 min	[51]
纳米晶	热注入法	160	N_2	>2 h	[37]
纳米晶	反溶剂法	室温	/	/	[52]
纳米晶	反溶剂	室温	/	3 h	[52]
粉末	研磨法	/	N_2	~130 min	[53]
薄膜	单源真空沉积法	600	真空	/	[34]
粉末	研磨法	/	/	30 min	[34]
粉末	研磨法	室温	/	/	[54]
粉末	反溶剂法	80	/	2 h	[55]
粉末	反溶剂法	室温	/	/	[56]
粉末	固相熔融法	退火 400	惰性气体	33 h	[57]
粉末	固相熔融法	400	/	24 h	[58]
薄膜	旋涂法	/	/	/	[59]
粉末	固相熔融法	350	/	6 h	[59]
粉末	固相熔融法	450	/	6 h	[60]
粉末	固相熔融法	450	/	6.5 h	[61]
薄膜	旋涂法	退火 100	N_2 退火	退火 1 h	[62]
薄膜	反溶剂辅助旋涂法	退火 100	手套箱	退火 1 h	[63]
薄膜	反溶剂辅助旋涂法	退火 100	/	退火 1 h	[64]
薄膜	旋涂法	退火 100	N_2 退火	退火 30 min	[65]
薄膜	反溶剂饱和蒸汽法	60	密闭	/	[66]

2.1 单晶制备

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的制备方法有液相法(包括反溶剂蒸汽辅助结晶法与室温溶剂蒸发结晶法)、固相熔融法和气相法。

反溶剂蒸汽辅助结晶法是将饱和的前驱体溶液放入反溶剂的蒸汽环境中进行辅助结晶。2018年, Jun 等通过该方法制备了尺寸为 5 mm 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶^[28], 制备过程如图 2(a)所示。作者将 CsI 和 CuI 溶解在二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)中形成前驱体溶液, 再滴加甲醇致

使其出现沉淀, 经过滤获得饱和溶液并引发晶体形成和生长。然而, 单晶生长需要相对较长的时间(60 $^{\circ}\text{C}$, 48 h), 并且难以获得大尺寸的单晶。2020年, Lin 和 Guo 两个小组均使用该方法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶材料并研究其光学性质^[38-39]。室温溶剂蒸发结晶法是指将前驱体溶液在室温下挥发形成晶体。2020年, 我们小组利用室温溶剂蒸发结晶法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶^[40], 制备过程如图 2(b)所示。在室温下将 CsI 与 CuI 溶解在 DMF 中制备前驱体溶液, 溶液在培养皿中蒸发, 形成透明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$

单晶,单晶的尺寸可通过改变前驱体的浓度进行调节,尺寸范围为1~5 mm。尽管这种方法生长晶体方便有效,但同样获得大尺寸单晶难度较大。Xu等利用逆温度溶解度特性,将CsI和CuI溶解在DMSO和DMF中,再以1 °C/h升高温度至80 °C后,从饱和溶液中获得了透明Cs₃Cu₂I₅晶体^[41]。Yao等采用饱和和结晶法制备了2 cm大的Cs₃Cu₂I₅

单晶,具体操作如下:将CsI和CuI溶解在HI溶液中,在62 °C的饱和温度点下降温结晶获得较小的晶种,再将晶种放入饱和溶液中降温结晶,Cs₃Cu₂I₅单晶经过30 d的生长后,尺寸达到20 mm,并且获得了极高的PLQY(97.76%)^[42]。该方法在较低的温度下成功制备了厘米级的Cs₃Cu₂I₅单晶。

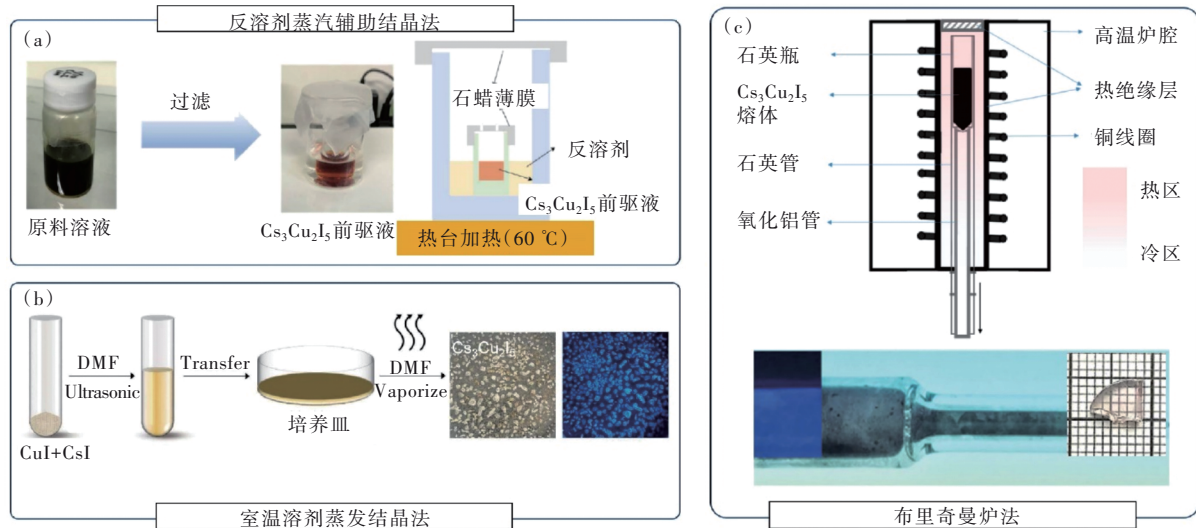


图2 Cs₃Cu₂I₅单晶的制备方法。(a)反溶剂蒸汽辅助结晶法示意图^[28];(b)室温溶剂蒸发结晶法示意图^[40];(c)布里奇曼炉法示意图^[43]。

Fig.2 Synthesis method of Cs₃Cu₂I₅ single crystal. (a)Schematic of vapor saturation of an antisolvent^[28]. (b)Schematic of room temperature solvent evaporation crystallization^[40]. (c)Schematic of Bridgman furnace method^[43].

熔融法可分为水平梯度结晶法与布里奇曼炉法,其温度梯度方向分别为水平与垂直方向。2020年,Yuan等利用熔融法制备了Cs₃Cu₂I₅单晶,首先使用水平梯度结晶法在真空中将药品加热至450 °C后,冷却96 h得到大块无色透明Cs₃Cu₂I₅单晶。他们还用布里奇曼炉生长Cs₃Cu₂I₅和Tl掺杂的Cs₃Cu₂I₅单晶,如图2(c)所示,布里奇曼炉温度为450 °C,经过72 h冷却后获得直径为10 mm、长度为20 mm的晶体^[43]。熔融法虽然可获得厘米级的单晶,但是需要高温生长环境,且耗时较长。

双源气相沉积法在双温管式炉中进行。2021年,Yan等首次使用该方法制备了高结晶度的Cs₃Cu₂I₅^[44]。使用玻璃、SiO₂/Si、Si和云母作为衬底,将CsI与CuI混合粉末放入水平管式炉的高温区,将衬底放入低温区,氩气作为保护气和载气。在生长过程(20 min)结束后,管式炉自然冷却至室温,获得Cs₃Cu₂I₅单晶。相较于反溶剂蒸汽辅助结晶法、熔融生长法和气相沉积法而言,我们小组所用的室温溶剂蒸发结晶法可在室温下进行,

且不需要密闭或惰性气体环境,操作过程简单,能耗耗时较少,可满足Cs₃Cu₂I₅单晶的绿色制备要求。

2.2 纳米晶制备

目前,Cs₃Cu₂I₅纳米晶材料的制备多采用热注入法,该方法可通过调节配体、原料、温度与时间等参数来改变材料的性能,其反应过程如图3(a)所示。表2汇总了目前热注入法制备Cs₃Cu₂I₅纳米晶所采用的配体及反应条件。2019年,Cheng等报道了热注入法制备Cs₃Cu₂I₅纳米晶^[33],他们首先制备了油酸铯前驱体溶液,70 °C下快速注入CuI/十八烯(ODE)溶液中,获得Cs₃Cu₂I₅纳米晶。该方法控制温度是关键,当反应温度超过100 °C时可以获得另一种铯铜碘化合物CsCu₂I₃纳米棒。Cs₃Cu₂I₅纳米晶在70~80 °C的较小温度范围内获得。Vashishtha等也使用热注入法制备铯铜碘纳米晶^[45],同样在低温反应条件下(110 °C)得到Cs₃Cu₂I₅纳米晶,在高温反应条件下(160 °C)得到CsCu₂I₃纳米棒。

研究者还尝试了除油酸铯外其他的前驱体溶

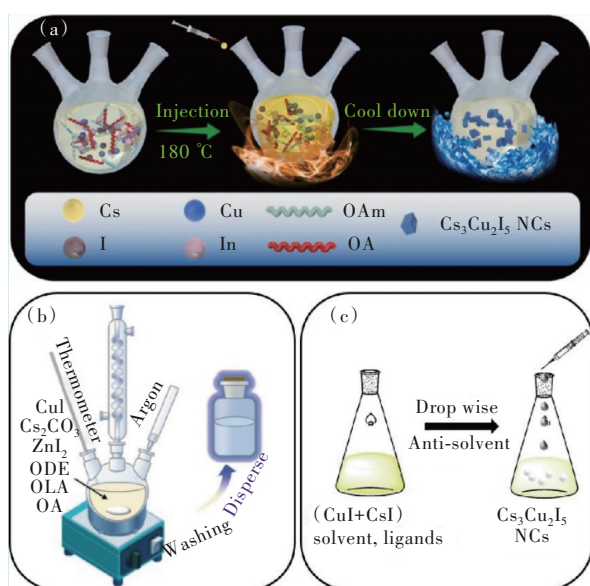


图3 Cs₃Cu₂I₅纳米晶的制备方法。(a)热注入法示意图^[49];(b)一锅法示意图^[51];(c)反溶剂法重结晶示意图。

Fig.3 Synthesis method of Cs₃Cu₂I₅ nanocrystal. (a) Schematic of hot-injection method^[49]. (b) Schematic of one-pot method^[51]. (c) Schematic of antisolvent recrystallization method.

液。2020年,Luo等首先制备了OLA-I(油胺-碘)前驱体溶液,随后将其注入Cu(OAc)₂、Cs₂CO₃、油酸(OA)和ODE混合溶液中,获得Cs₃Cu₂I₅纳米晶^[46]。Wang等制备了CuI的前驱体溶液,然后将Cs₂CO₃、OA和ODE混合并注入CuI前驱体溶液来

制备Cs₃Cu₂I₅纳米晶^[47]。

2020年,Lian等利用改进的热注入方法制备Cs₃Cu₂I₅纳米晶,在反应溶液中引入InI₃,In³⁺可抑制纳米晶的过度生长,过量的I⁻离子修复碘空位减少了缺陷,最终提高了光致发光量子产率(PLQY)^[48]。Gao等使用同样的方法,在优化InI₃前驱体的含量后,PLQY达到了96.6%^[49]。Chang等则发现碘离子对控制反应的热力学平衡并调整纳米晶尺寸发挥了重大作用,于是他们加入了MnI₂作为附加碘源来精确控制I⁻离子含量,获得的单分散Cs₃Cu₂I₅纳米晶平均尺寸为10.82 nm^[50]。

一锅法策略可以简化热注入的反应过程从而减少反应时间和成本。2021年,Hu等使用一锅法,将Cs₂CO₃、CuI、ZnI₂与ODE、OA、OLA混合并加热至100 °C后冷却获得Cs₃Cu₂I₅纳米晶,如图3(b)所示^[51]。此外,通过增加反应物的量,实现了大规模生产。

在室温条件下制备纳米晶一直是研究者追求的目标之一。2020年,Li等使用反溶剂法在室温下制备出了Cs₃Cu₂I₅纳米晶^[37]。如图3(c)所示,使用DMSO做溶剂,异丙醇做反溶剂,在剧烈搅拌下将少量前驱体溶液滴入异丙醇中得到纳米晶溶液,他们还将少量OA与反溶剂混合进行了配体辅助封装。

表2 热注入法制备Cs₃Cu₂I₅的反应条件

Tab. 2 Different conditions of hot-injection method

原料	配体	注入方式	反应温度/°C	Ref
Cs ₂ CO ₃ , CuI, ODE,	OA, OLA	铯源注入	70	[33]
Cs ₂ CO ₃ , CuI, ODE,	OA, OLA	铯源注入	100	[45]
I ₂ , Cu(OAc) ₂ , Cs ₂ CO ₃ , ODE	OA, OLA	碘源注入	120	[46]
CuI, Cs ₂ CO ₃ , ODE,	OA, OAM	碘源注入	160	[47]
Cs ₂ CO ₃ , CuI, InI ₃ , ODE,	OA, OLA	铯源注入	180	[48]
Cs ₂ CO ₃ , CuI, ODE,	OA	铯源注入	160	[49]

Zhang等借助金属-有机框架(MOF)的孔状结构产生的限域作用制备了Cs₃Cu₂I₅纳米晶复合材料。将Cs₃Cu₂I₅前驱体与MOF-74材料混合后,再加入反溶剂(甲苯),Cs₃Cu₂I₅纳米晶逐渐生长在MOF-74纳米孔提供的封闭空间中。而MOF-74的框架结构没有被破坏,进而对Cs₃Cu₂I₅纳米晶起到了保护作用。作者发现Cs₃Cu₂I₅@MOF-74复合材料具有高稳定性^[52]。

综上,虽然上述各种方法均制备出了Cs₃Cu₂I₅

纳米晶,但是对其反应机理理解和精细调控还存在一定挑战。例如时间、温度、配体、气氛等对其产物质量的影响还需进一步研究。

2.3 粉末制备

粉末的制备方法主要包括机械球磨法、反溶剂法和固体烧结法。机械球磨法是传统湿化学合成法的绿色替代方法,已经被国际纯粹与应用化学联合会确定为10项改变世界的技术之一。该方法不仅避免溶剂使用,减少对环境的污染,而且

还避免了难溶反应物的溶解度限制和水敏感反应物的局限性。2019年, Sebastia-Luna 等使用球磨法制备出了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末, 但制备过程在氮气下完成, 条件较为苛刻, 并且 PLQY 只有 40% 左右^[53]。2020年, 我们小组改进了球磨法, 在大气环境中制备了粒径为 $(0.71 \pm 0.3) \mu\text{m}$ 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末^[34], 如图 4(a) 所示, PLQY 提升至 60%, 并且通过 Na^+ 掺杂制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5 : x\text{Na}$ 粉末 ($0 \leq x \leq 13.4\%$), Cu^+ 和 I^- 离子之间形成了更强的化学相互作用, 其空气稳定性、光稳定性和热稳定性都有很大的提高, 荧光强度比未掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末提高了 17.4%^[54]。

反溶剂法制备过程首先是将药品完全溶解到良溶剂中, 再加入反溶剂达到过饱和析出粉末样品, 如图 4(b) 所示。2019年, Fang 等利用反溶剂法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末, 其中用丁内酯作为溶剂, 异丙醇作为反溶剂, 将药品用溶剂溶解后滴加反溶剂得到粉末^[55]。整个反应过程在数秒内即可完成, 但获得粉末的 PLQY 仅有 40.1%。我们小组使用 DMF 作为溶剂、乙醇作为反溶剂, 获得的粉末 PLQY 可提升至 67%^[56]。

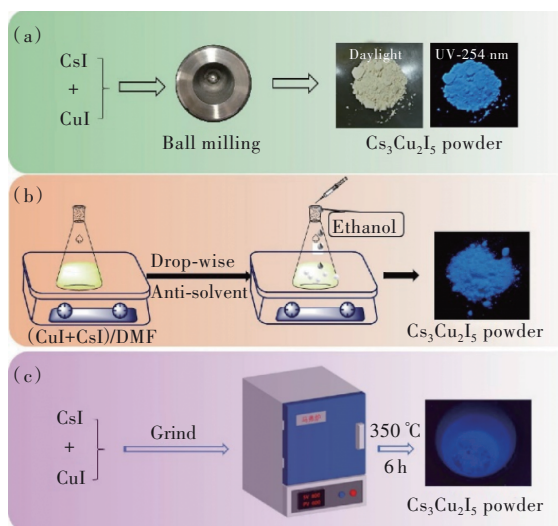


图 4 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末的制备方法。(a) 机械球磨法示意图^[34]; (b) 反溶剂法示意图^[56]; (c) 固体烧结法示意图^[58]。

Fig.4 Synthesis method of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ powder. (a) Schematic of ball milling method^[34]. (b) Schematic of antisolvent method^[56]. (c) Schematic of solid-state method^[58].

固体烧结法通常是将原材料充分研磨后放置在真空或氮气环境中加热至特定温度进行反应, 如图 4(c) 所示。2019年, Rocanova 等报道了在惰性气体下研磨 CsI 和 CuI 混合物后在真空 400 °C 下退火 12 h, 并缓慢冷却至室温制备了纯相

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末, PLQY 高达 98%^[57]。2020年, Chen 等同样使用该方法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末^[58], 并研究了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发光机理。Huang 等为避免 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在 390 °C 的融化状态, 尝试在更低的烧结温度下 (350 °C) 进行反应, 结果表明低温烧结法也可获得高效发光的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末^[59]。Du 等同样采用固体烧结法制备了 Mn 掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末^[60], 并研究了其变温荧光光谱性质, 证明了其在比率式光学温度计中应用的可能性^[61]。

综上, 固相烧结法虽然可制备出纯相并且具有高 PLQY 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末, 但整个过程耗时耗能。反溶剂法制备过程中必须使用溶剂, 对环境造成潜在危害。而机械球磨法可以采用干磨的方式, 避免化学试剂的使用, 并在室温条件下反应, 符合绿色制备技术的发展要求。

2.4 薄膜制备

旋涂法是制备薄膜的常用方法之一, 可实现 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的原位制备, 如图 5(a) 所示。2018年, Jun 等将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 前驱体溶液在基板上采用 3 000 r/min 的速率旋涂 60 s, 随后在氩气环境下 100 °C 退火 1 h 生成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜^[28]。2020年, 我们小组在薄膜制备过程中引入了 PVDF 来改善其机械与成膜性能^[40]。Li 等通过旋涂法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜, 通过调节旋涂过程的速度和时间来控制膜的厚度, 最后退火以蒸发溶剂并改善结晶性^[62]。Zeng 等通过反溶剂辅助的旋涂方法 (乙酸甲酯为反溶剂) 制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜。相较未使用反溶剂制备的薄膜, 该薄膜表面更加光滑透明, 且 PLQY 从 62.0% 增加到 76.0%, 并获得更好的稳定性^[63]。该小组还将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜作为功能层应用到了忆阻器上^[64]。Liang 等将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 前驱体溶液旋涂在 Si 纳米线上制作了宽光谱的光电探测器件, 在旋涂过程中利用甲苯做反溶剂加速结晶^[65]。除了原位制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜, 研究者也可使用制备好的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶溶液旋涂薄膜。例如, Wang 等制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶, 并将其溶液旋涂成膜。该方法旋涂的薄膜具有更好的平整度, 制备的电致发光 LED 器件获得了更高的亮度与外量子效率^[47]。

除了旋涂法之外, 反溶剂饱和蒸汽法、单源真空沉积法、静电纺丝法等其他方法也被用于薄膜的制备。例如, 2019年, Zhang 等首次利用反溶剂饱和蒸汽法, 直接将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体薄膜沉积在氧

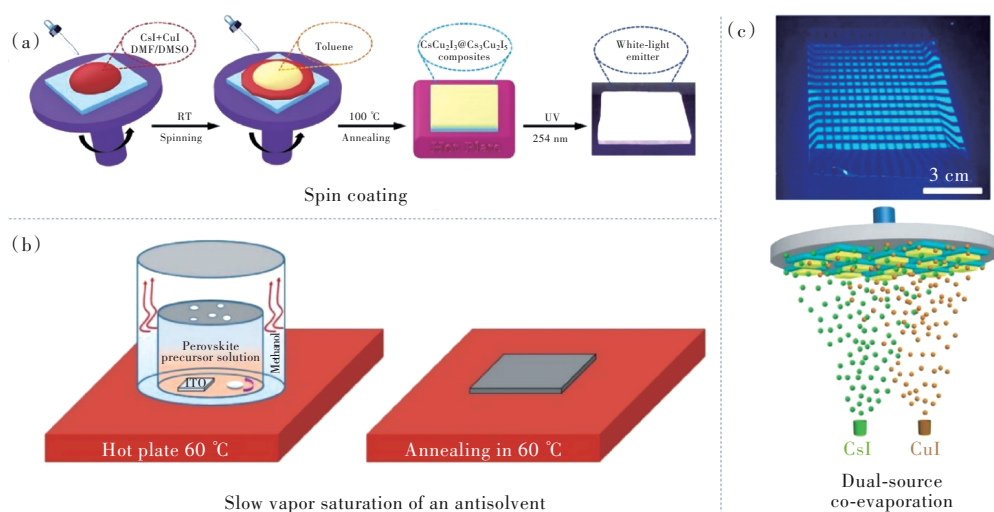


图5 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜的制备方法。(a)旋涂法示意图^[65]; (b)反溶剂的慢饱和和蒸汽法示意图^[66]; (c)双源共蒸发法示意图^[67]。

Fig.5 Synthesis method of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ film. (a) Schematic of spin coating method^[65]. (b) Schematic of slow vapor saturation of an antisolvent^[66]. (c) Schematic of dual-source co-evaporation^[67].

化铟锡(ITO)玻璃上(图5(b)),并将其应用于深紫外光电探测器^[66]。Sebastia-Luna等使用单源真空沉积法^[53],在真空、高温、高压环境中将研磨好的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末蒸发沉积制备薄膜。2022年,我们小组使用静电纺丝法制备了具有蓝色偏振发射的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{PVDF}$ 复合微/纳米纤维薄膜^[35]。薄膜的PLQY为86.1%,具有较高的稳定性。Gu等使用双源共蒸发法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上制备了大面积柔性 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜^[67]。如图5(c)所示,薄膜沉积系统配有两个蒸发源,分别控制CsI和CuI的蒸发速率。获得的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜在320~2 000 nm的波长范围内具有超过80%的透过率。

综上,旋涂法作为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜制备最常用的方法,具有快速、操作简便、可在室温下进行等优势,但其制备的薄膜质量还需进一步提升。可以采用反溶剂辅助的旋涂法来提升薄膜的平整度与PLQY。此外,使用真空沉积的方法可以获得大面积的致密 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜,但其需要高温环境且耗时较长。虽然上述各种方法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜,但是考虑不同应用场景,薄膜的平整度、透明度以及机械强度等属性还有提升的空间。反应参数例如时间、温度、气氛等对薄膜质量的影响还需进一步研究。

3 物理性质

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 属于直接带隙半导体,研究者用密度

泛函理论(DFT)研究了其能带结构和态密度(DOS)。图6(a)为Jun等模拟的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 投影态密度图,该材料的导带底主要由Cu 4s和I 5p轨道构成,而Cu 3d轨道构成价带顶,Cs⁺离子对导带底与价带顶没有贡献^[28]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发光具有宽光谱、大斯托克斯位移、微秒级寿命等特点,发射机理为STE复合发光。图6(b)为STE发射能级结构示意图,电子吸收光子能量后从基态跃迁至激发态,然后完成由激发态结构重组引起的从单线态到三线态(STE态)的系间窜越,随后从STE态跃迁至基态伴随着辐射发光^[28]。而激发态结构的重组由Cu(I)四面体的Jahn-Teller变形引起^[69-70]。具体来讲, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 受到光激发时,Cu(I)3d¹⁰的电子构型变为Cu(II)3d⁹导致Jahn-Teller变形,激发和发射峰之间的大斯托克斯位移来自Cu(I)3d¹⁰和Cu(II)3d⁹之间的能量差。激发态0D结构畸变被认为是长PL衰减寿命的直接原因,它导致电子和空穴的空间分离,并阻止电子和空穴的快速重组,从而导致长PL寿命。此外, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的长寿命也与其晶体质量有关。晶格缺陷可以捕获载流子(空穴和电子)并延长发光寿命,这在辐射探测领域中阻碍了时间分辨率的进一步提升。Yao等使用饱和结晶法生长 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶,其闪烁衰减时间缩短为39 ns,快速衰减组分的百分比有了很大的提高(82%)。发光寿命的缩短可能与晶体质量的提高有关,缺陷密度的降低保证了快速衰减组分的比例^[42]。

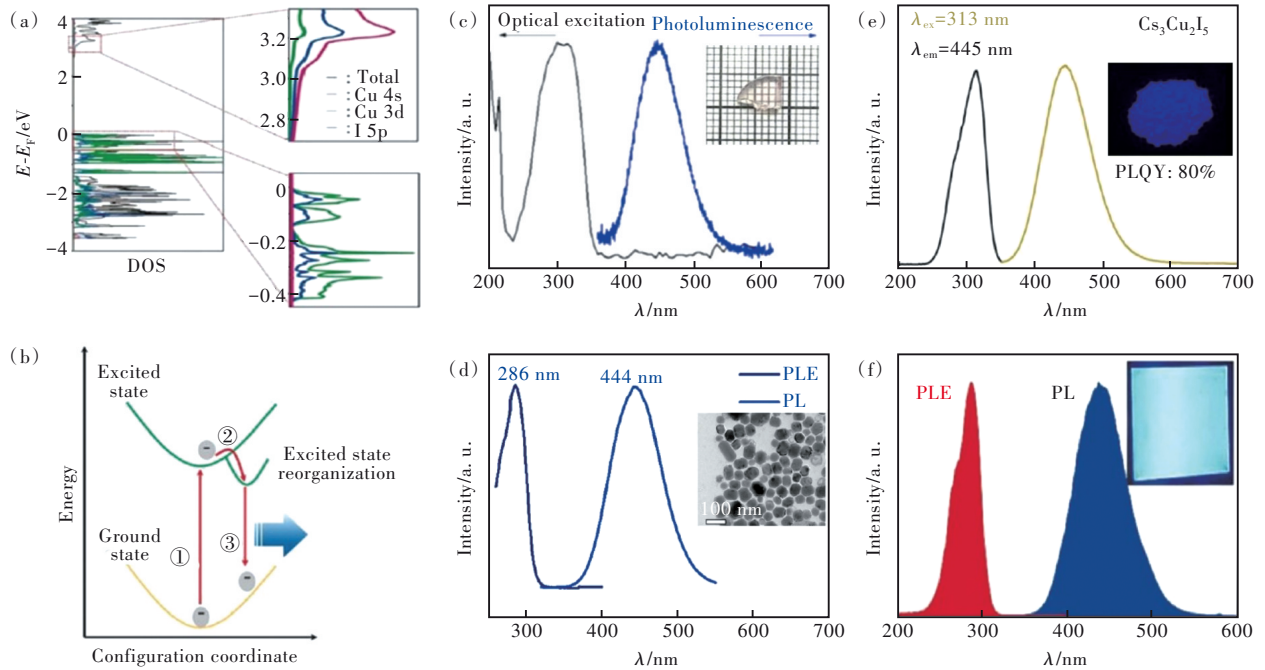


图 6 (a)Cs₃Cu₂I₅分波投影的态密度图;(b)STE发光能级结构示意图^[28];(c)Cs₃Cu₂I₅单晶的激发和发射光谱^[43];(d)Cs₃Cu₂I₅纳米晶的激发和发射光谱^[45];(e)Cs₃Cu₂I₅粉末的激发和发射光谱^[58];(f)Cs₃Cu₂I₅薄膜的激发和发射光谱^[28]。

Fig.6 (a)The projected density of states plots of the Cs₃Cu₂I₅. (b)Schematic of the energy level structure of STE^[28]. The photoluminescence(PL) and photoluminescence excitation(PLE) spectra of the Cs₃Cu₂I₅: (c) single crystal^[43], (d) nanocrystal^[45], (e) powder^[58], (f) thin film^[28].

表 3 不同形态 Cs₃Cu₂I₅ 的光学性质

Tab. 3 Optical properties of Cs₃Cu₂I₅ with different morphology

形态	PL/nm	PLE/nm	Abs/nm	PLQY	荧光寿命/ μ s	Ref
单晶	445	290	/	92	0.464 0	[29]
薄膜	442	/	326	76	0.794 2	[62]
单晶	443	/	~340	~100	0.997 4	[38]
单晶	445	/	~310	83	1.480 0	[39]
单晶	442	310	/	89	0.975 0	[40]
单晶	452	~302	/	/	0.996 0	[43]
单晶:Tl	~500	280~380	/	/	/	[43]
纳米晶	441	/	285	67	1.200 0	[45]
纳米晶	444	286	/	35	1.120 0	[50]
纳米晶	445	/	285	29.2	1.560 0	[46]
纳米晶	445	295	~300	87	/	[47]
纳米晶	445	/	284	73.7	1.920 0	[48]
纳米晶	440	295	/	96.6	1.490 0	[49]
纳米晶	445	300	/	72.6	1.150 0	[51]
纳米晶	443	/	~290	30	/	[37]
粉末	442	~280	/	42	/	[53]
粉末	440	303	/	60	1.130 0	[34]
粉末	436	294	/	91	/	[54]
粉末	445	305	/	40.1	/	[55]
粉末	443	309	/	98	/	[57]
粉末	445	294	330	80	1.045 0	[58]
粉末:Na	562	378	482	39.8~51.6	/	[59]
粉末:Mn	448/556	300	378	/	/	[60]
薄膜	442	/	326	/	0.794 2	[62]
薄膜	445	290	/	76	0.994 6	[63]
薄膜	445	/	320	/	/	[64]
薄膜	446	/	321	90	0.625 2	[65]
薄膜	442	/	330	/	/	[63]

图6(c)、(d)、(e)、(f)为Cs₃Cu₂I₅在不同形态下的激发和发射光谱,从图中可知其具有非常宽的发射光谱^[28]。表3汇总了Cs₃Cu₂I₅的光学性质,Cs₃Cu₂I₅材料发射峰在436~452 nm范围内,激发峰范围为290~310 nm之间,吸收峰范围为285~330 nm之间,因此具有较大的斯托克斯位移(110~160 nm),表明Cs₃Cu₂I₅没有自吸收。通过不同制备方法得到的Cs₃Cu₂I₅单晶、纳米晶、粉末、薄膜的PLQY最高分别可达100%、96.6%、98%、90%。由于Cs₃Cu₂I₅具有小激子自陷势垒,可以有效地产生自陷激子,使得Cs₃Cu₂I₅具有高PLQY^[71]。

除了在蓝光范围的发射峰外,Lin和Chen等发现了低温下Cs₃Cu₂I₅的560 nm左右的黄色发射

峰(图7(a)、(b)),该现象被归因于Cs₃Cu₂I₅的多STE发射^[38,57]。Guo等还研究了Cs₃Cu₂I₅材料的多光子吸收发射光谱,图7(d)、(e)分别为双光子吸收发射光谱(激发波长:600 nm)和三光子吸收发射光谱(激发波长:800 nm)^[39]。通过掺杂可以改变Cs₃Cu₂I₅的发光特征。例如,Yuan等将Tl元素掺杂到Cs₃Cu₂I₅单晶中得到了绿光发射,且增强了材料的闪烁体特性^[43]。Du等在Cs₃Cu₂I₅粉末中掺杂Mn⁺获得双峰发射(448 nm和556 nm)^[59-60]。我们小组还研究了Cs₃Cu₂I₅的偏振发光特性,制备了具有蓝色偏振发射的Cs₃Cu₂I₅/PVDF复合微/纳米纤维薄膜,偏振度最高为0.5(图7(c))^[35]。嵌入在纳米纤维中的Cs₃Cu₂I₅纳米棒沿纳米纤维的长轴排列,有利于产生高极化发光。

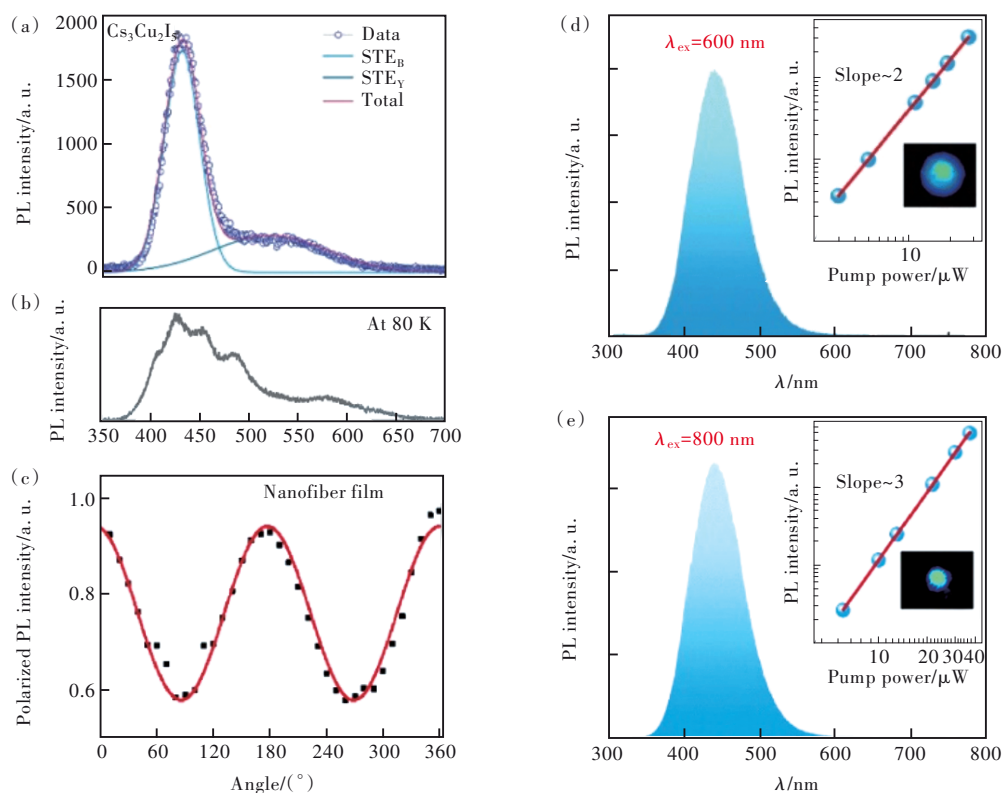


图7 (a)Lin等发现的双STE发射光谱^[38]; (b)Chen等发现的多STE发射光谱^[57]; (c)Cs₃Cu₂I₅/PVDF复合微/纳米纤维薄膜的偏振特性^[35]; (d)双光子吸收发射光谱; (e)三光子吸收发射光谱^[39]。插图:发光强度随着激发功率的变化曲线。

Fig.7 (a) PL spectra of dual STE emissions^[38]. (b) PL spectra of multiple STE emissions^[57]. (c) PL polarization of Cs₃Cu₂I₅/PVDF nanofiber films^[35]. (d) Two-photon excited PL spectra. (e) Three-photon excited PL spectra of Cs₃Cu₂I₅^[39]. Insets are plots of PL intensity versus optical intensity.

材料的高稳定性是其应用的前提^[72]。相较于铅基卤化物钙钛矿,Cs₃Cu₂I₅具有较高的稳定性。研究者们对Cs₃Cu₂I₅进行了热重分析测试,Cs₃Cu₂I₅在873 K下重量开始下降,如图8(a)所示^[45],优于有机金属卤化物钙钛矿CH₃NH₃PbBr₃

(523 K)^[72]、全无机Pb基卤化物钙钛矿CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆^[73]和全无机Sn基卤化物钙钛矿Cs₂SnI₆(573 K)^[74]。除此之外,Li小组对Cs₃Cu₂I₅进行了热循环PL试验,如图8(b)所示,结果表明在加热/冷却循环后,峰值强度、光谱形状和发射位置均未

发生变化^[62]; Zeng 等测试了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 从 300 K 加热到 373 K 时的 PLQY 变化, 在 373 K 时 PLQY 为 67.3%, 为初始的 88.6%^[63]。上述测试表明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 具有较好的热稳定性。研究者们还测试了其环境稳定性, 在大气环境下存储 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶并记录它们的 XRD 谱和 PL 光谱的变化, 2 个月后的 XRD 谱(图 8(c))与初始无明显变化^[33], 且荧光光谱和 PLQY 也保持不变(图 8(d)、(e))^[63]。Li 等还对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜进行了光稳定性测试, 在连

续紫外光照射 8 h 后, 薄膜发射光谱的半峰宽和峰值位置均保持不变, PLQY 仅有 2% 的微小衰减(图 8(f))^[62]。虽然 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 具有良好的光、热与环境稳定性, 但是距离实际应用需求还需要进一步提升其稳定性。例如, 研究者使用 SiO_2 修饰 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶以提高其稳定性, 形成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{SiO}_2$ 异质结构有效钝化了表面缺陷、改善了因温度升高而导致的氧化与分解, 使得其热稳定性有了显著提升^[75]。

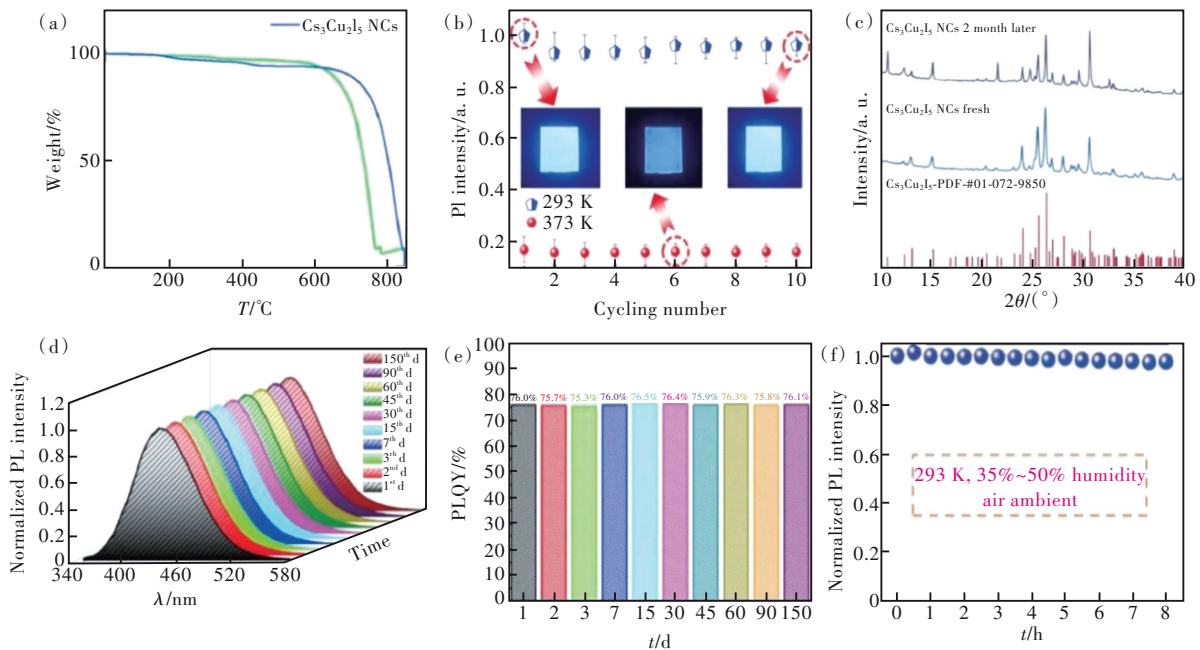


图 8 (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的热重分析图^[45]; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜在加热/冷却循环中积分 PL 强度, 插图显示了在第 1 周期(293 K)、第 6 周期(373 K)和第 10 周期(293 K)时样品的三张代表性照片^[62]; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在经过大气环境储存后的 XRD^[33](c)、荧光光谱(d)和 PLQY^[63](e); (f) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜在连续紫外光照射后的发光数据^[62]。

Fig.8 (a) TGA plots of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NPs^[45]. (b) The statistically integrated PL intensity of the $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ films over ten heating/cooling cycling measurements^[62]. The insets show the corresponding photographs of the films after different cycles under 265 nm light illumination. XRD^[33](c), PL(d) and PLQY^[63](e) of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ in the ambient atmosphere. (f) Photostability test of the as-grown $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ films under continuous UV light irradiation^[62].

上述稳定性测试均表明 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料具有更好的光热稳定性。其原因在于, 一方面, 0D 结构 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 比三维钙钛矿拥有更短的键长和更大的键能, 从而提高了稳定性^[76]; 另一方面, 传统的铅基有机-无机杂化卤化物钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) 中, 有机阳离子对氧气和水极为敏感^[73], 用无机铯代替有机分子可增强钙钛矿的稳定性。

4 应 用

4.1 LED

目前, 在钙钛矿 LED 领域, 蓝光器件相较于红光和绿光器件发展滞后, 对新材料与新器件结

构的探索是实现高质量蓝光器件的必由之路^[77]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 是一种新型蓝光材料, 其具有 PLQY 高、热稳定好和宽光谱发射的特点, 被认为是蓝光、白光 LED 的理想材料。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 作为蓝色荧光粉用于荧光转换型 LED 器件已有相关报道。例如, Cheng 等使用商用紫外 LED 芯片 (310 nm) 泵浦含有 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶荧光粉和商用 YAG:04 黄色荧光粉的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜, 制备出了白光 LED 器件(图 9(a))^[33]。此外, 铯铜碘另一物相 CsCu_2I_3 呈黄色荧光, 因此可将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 两种荧光粉组合制备白光 LED 器件^[55,61]。Cui 等发现经乙醇处理或高温加热后, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶

可转变为 CsCu_2I_3 微米棒。在极性溶剂中的机理是 CsI 从 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 中剥离出来, 溶解在极性溶剂中, 留下 CsCu_2I_3 , 具体方式如下: $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5 - 2\text{CsI} = \text{CsCu}_2\text{I}_3$ 。在高温下相变的机理是在升高温度的条件下 CsCu_2I_3 的形成势垒低于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, 另外在高温下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶的表面配体(OA 和 OLA) 被还原, 最终完成相变^[78]。Fang 等使用反溶剂法获得了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 CsCu_2I_3 的混合白光粉末, 基于该粉末的白光 LED 器件色品坐标为 (0.36, 0.36), 接近标准白光点^[55]。Ma 等通过旋涂比例为 1.15:2 的 CsI/CuI 前驱体溶液制备了 $\text{CsCu}_2\text{I}_3/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 复合薄膜, 基于该薄膜的白光 LED 器件显色指数为 91.6(图 9(b))^[68]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 还被用于电致发光型 LED 器件。Jun 等制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 电致发光 LED 器件, 最大亮度只有 10 cd/m^2 ^[29]。电子/空穴注入的高势垒是其性能较低的主要原因, 随后研究者对其器件结构进行了优化。例如, Wang 等采用 p-NiO 为空穴传输和电子阻挡层、TPBi 为电子传输和空穴阻挡层构建了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 电致发光 LED 器件(图 9(c))^[47]。该器件最大亮度值为

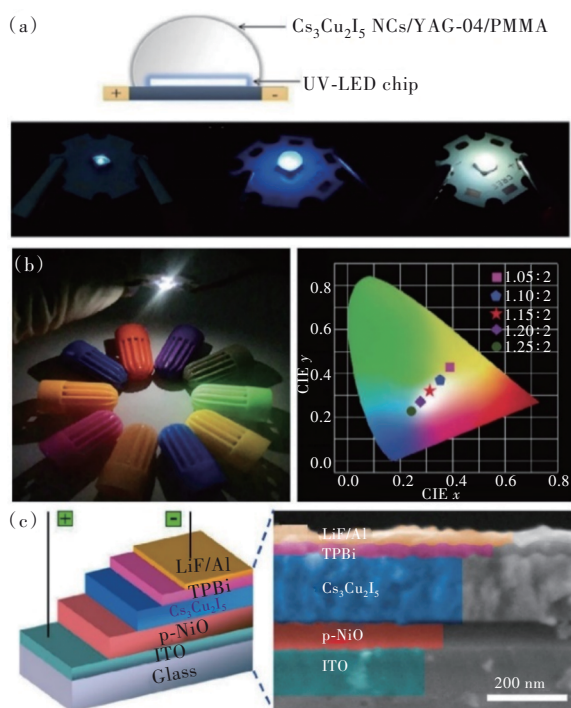


图9 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在 LED 中的应用。(a) 光致发光 LED 器件^[33]; (b) 白光 LED 器件^[68]; (c) 电致发光 LED 器件^[47]。

Fig.9 Applications of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ in LEDs. (a) Photoluminescent LED device^[33]. (b) White LED device^[68]. (c) Electroluminescent LED device^[47].

262.6 cd/m^2 , 外量子效率(EQE)为 1.12%, 半衰期达到 108 h, 表现出良好的稳定性。尽管基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 LED 器件取得了一定进展, 但是 EQE 和亮度值还存在很大提升空间。其原因主要有: (1) 大的有效载流子质量不利于载流子传输^[79], (2) 宽带隙阻碍了载流子注入^[29]。提高材料的结晶度是提升 LED 器件性能的有效策略之一, 例如 Wang 等使用添加剂(吐温)来改善 CsCu_2I_3 的结晶度并减少缺陷, 以促进 LED 的空穴注入和传输, EQE 可达 3.1%^[80]。

4.2 紫外光电探测

由于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在紫外波段具有强吸收, 可以用于紫外光电探测领域。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的吸收主要位于紫外区域, 在光电探测领域应用一方面可以与硅基紫外探测器耦合, 从而增大现有硅基探测器对紫外光的吸收效率; 另一方面可以通过掺杂、合金化等策略拓展 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的吸收范围, 进而拓展其在其他波段的光电探测应用。Zhang 小组将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜沉积在 ITO 玻璃上构建紫外光电探测器件^[66], 该探测器在紫外区域表现出良好的比探测率 (6.9×10^{11} Jones) 和较快的响应速度 (26.2/49.9 ms)。其他研究者还通过设计异质结结构来提升探测性能。Li 等研制了基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{GaN}$ 异质结结构的紫外光电探测器件, 该器件具有 300~370 nm 窄光谱响应“窗口”, 响应度为 280 mA/W, 并且在 373 K 的温度下连续稳定工作 12 h 后, 光电流仅衰减 10%^[62]。Liang 等将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 薄膜沉积到 Si 纳米线上形成核壳结构异质结, Si 纳米线作为生长模板和电子传输层, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 作为紫外光活性材料和空穴传输层, 实现了紫外增强型的宽光谱探测器, 响应时间仅为 92.5/189.2 μs ^[65]。该小组还在垂直 Si 纳米线阵列上修饰 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶, 构成的紫外探测器件的开关比 (3.72×10^3) 为纯 Si 纳米线器件的 350 倍^[81]。将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 制备成片状结构有利于其载流子输运以提高其光电探测性能。例如, Lv 等使用化学气相沉积法制备了二维纳米片状 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶, 基于该纳米片状单晶的紫外光电探测器响应率高达 3.78 A/W ^[82]。表 4 为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 与其他紫外波长光电探测器件的性能对比。从表 4 中可以看出, 基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料的器件表现出优秀的探测性能, 在高性能紫外探测器领域具有发展潜力。

表 4 不同紫外光电探测器的性能参数

Tab. 4 Parameters of different ultraviolet photodetectors

器件结构	响应波长/nm	响应度/ (mA·W ⁻¹)	比探测率/ (10 ¹¹ Jones)	开关比	响应时间/ms	Ref
In/GaN-Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /Au	300~370	280.00	14.00	1.20×10 ⁵	32/43	[62]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /Si 纳米线	300~1 200	130.00	0.31	2.50×10 ³	0.092 5/0.189 2	[65]
ITO/Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /ITO	265	64.90	6.90	127.00	26.2/49.9	[66]
Si 纳米线阵列-Cs ₃ Cu ₂ I ₅ 纳米晶	200~1 200	83.60	21.00	3.72×10 ³	0.018 2	[81]
Au-Ga ₂ O ₃ 纳米线	254	0.01	/	/	10/3	[83]
Ga _{1.8} Sn _{0.2} O ₃	254	17.90	/	/	7 300/5 120	[84]
FTO/MA ₃ Bi ₂ I ₉ /Ag	380~900	2.00	13.00	/	/	[85]
ITO/CsPbBr ₃ -ZnO/Ag	400~530	11.50	/	12.86	/	[86]
Au/MoS ₂ -CsPbBr ₃ /Au	350~550	4 400.00	0.25	10 ⁴	/	[87]

4.3 闪烁体

铅基钙钛矿拥有强辐射发光、快速响应时间以及低探测限等优异的闪烁体特性,然而其热稳定性差和自吸收限制了进一步应用。而 Cs₃Cu₂I₅ 具有高 PLQY、大斯托克斯位移和无自吸收等特点,适合作为闪烁体材料用于辐射探测。在辐射探测中,我们希望闪烁体材料拥有高光产率与短寿命来提高探测效率并实现快速探测。对比其他闪烁体材料,Cs₃Cu₂I₅ 拥有较高的光产率、分辨率,但其辐射寿命还需要进一步缩短(表 5)。Lian 等将 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶应用于 X 射线成像,Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶的光产率可达 79 279 ph/MeV,高于其他闪烁体材料;搭建的 X 射线成像系统具有 0.32 mm 的空间分辨率,如图 10(a)所示^[48]。之后,Zhou 等改善了 X 射线成像器件结构,将 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶光纤面板与电荷耦合器件(CCD)阵列结合用于 X 射线探测器(图 10(b)),实现了计算机断层扫描(CT)成像^[88]。除了 Cs₃Cu₂I₅ 纳米晶外,研究者还通过掺

杂的方法提升 Cs₃Cu₂I₅ 单晶与粉末的辐射发光效率。Yuan 等制备了 Tl 掺杂的 Cs₃Cu₂I₅ 单晶,光产率较未掺杂的 Cs₃Cu₂I₅ 单晶提升了近 3 倍,达到 51 000 ph/MeV^[43]。Zeng 等在 Cs₃Cu₂I₅ 粉末中掺杂 Mn²⁺ 显著提高了辐射发光效率,最大光产率约为 67 000 ph/MeV^[89]。研究者还改善了 X 射线成像的空间分辨率,例如 Niu 等使用热压法将 Cs₃Cu₂I₅ 熔体嵌入到阳极氧化铝(AAO)中制备像素化闪烁体薄膜^[36],通过 AAO 提供的光限制效应,获得了更高的空间分辨率(10.4 lp/mm),如图 10(c)所示。Cs₃Cu₂I₅ 闪烁体的衰减时间一般在微秒量级。例如,Yuan 等采用布里奇曼炉法制备的 Cs₃Cu₂I₅ 单晶作为 X 射线闪烁体的衰减时间为 0.9 μs^[43]。Yao 等使用饱和结晶法制备的 Cs₃Cu₂I₅ 单晶作为 γ 射线闪烁体的衰减时间为 39 ns^[42],由于晶体缺陷的减少,Cs₃Cu₂I₅ 单晶的快速衰减成分大大增加,有利于对高能射线的快速探测。其他文献报道的衰减时间详见表 5。

表 5 不同闪烁体的性能参数

Tab. 5 Parameters of different scintillators

闪烁体	光产率/(ph·MeV ⁻¹)	荧光寿命/ns	空间分辨率/(lp·mm ⁻¹)	Ref
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ 纳米晶	79 279	/	3.1	[48]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ 纳米晶	~80 000	38.94	/	[88]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :Tl 单晶	51 000	893.00	/	[43]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :Mn 粉末	67 000	833.00	/	[89]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ -AAO 薄膜	31 700	932.70	10.4	[36]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ 单晶	35 017	39.00	/	[42]
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ :In 单晶	53 000	3 771.50	18.0	[90]
CsPbBr ₃	~21 000	8.09	4.8	[91]
GOS	50 000	600 000.00	4.0	[92]
CsI:Tl	54 000	1 220.00	/	[93]

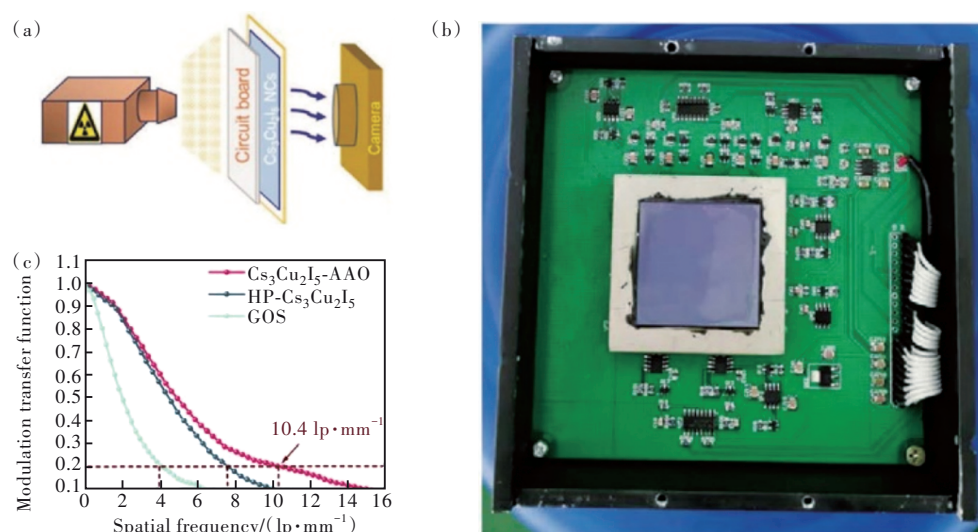


图10 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 材料在闪烁体中的应用。(a) X射线成像的原型投影系统示意图,其顺序为X射线源、电路板、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶闪烁器和相机^[48]; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁体与 CCD 结合的 X 射线探测器实物图^[88]; (c) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -AAO、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和 GOS 的 MTF 曲线^[36]。

Fig.10 Applications of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ in scintillators. (a) Schematic of the prototype projection system for X-ray imaging, and the sequence is an X-ray source, a circuit board, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ NC scintillators and a smartphone camera^[48]. (b) The physical image of the charge-coupled device (CCD) chip with $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ^[88]. (c) The MTF values of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -AAO, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ and GOS^[36].

4.4 其他应用

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在防伪、光通讯、忆阻器、热电半导体和气体探测等其他领域同样具有潜在应用价值。我们小组利用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 前驱体溶液作为墨水进行书写和绘画,证明了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 用于防伪和加密应用的可行性^[40]。Shi 等制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶薄膜可以通过加湿/干燥的方式实现蓝色发射 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和黄色发射 CsCu_2I_3 之间的可逆转换,遇水变色 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 和防水 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{PMMA}$ 油墨协同可实现多重加密、信息防伪效果^[94]。Wang 等将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 与 CsCu_2I_3 单晶组成的白光 LED 应用于可见光通讯中,通信数据速率达到 10.1 MHz^[95]。Zeng 等构建了 $\text{Al}/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5/\text{ITO}$ 结构的忆阻器,忆阻器的电阻随着施加电压的不同而变化,具有双极电阻特性、低工作电压 ($< \pm 1 \text{ V}$)、大开/关比 (102)、稳定的耐久性 (100 次循环) 和长保持时间 ($> 104 \text{ s}$),为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在低毒忆阻器和神经形态计算领域的应用提供了思路^[64,96]。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 具有理想热电材料的声子玻璃电子晶体特性,即低晶格热导率和高电导率。Jung 等对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的热电性能进行了模拟,其热电优值 ZT 为 2.6,表现出理想热电半导体特性^[97]。Lee 等利用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的气致相变机理,提出了一种新型半导体气致变色多模响应气体传感器,初步探索了在气体检测中的应用^[98]。以上研

究成果大大拓宽了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的应用领域。

5 结束语

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 是一种性能优异的非铅钙钛矿衍生物材料,在紫外激发下产生蓝光发射,其发光来源于晶格多面体扭曲产生的 STE 发射,具有宽光谱、大激子结合能、大斯托克斯位移、长寿命等特点,具有优良的发光性质和稳定性。基于这些性质,研究者将之应用到了 LED、紫外光电探测、闪烁体等领域。本文主要介绍了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 不同形态的制备方法,如单晶的反溶剂和室温挥发结晶、纳米晶的热注入、薄膜的旋涂法与粉末的研磨法,并介绍了该材料在照明、显示、探测等诸多方面的应用潜力。近年来,许多研究者已经对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 发光机理、制备方法与应用进行了探索,但目前仍存在一定问题需要解决。(1) 低成本绿色制备技术是材料产业化的重要道路。目前 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 小尺寸纳米晶的可控制备方法依然复杂低效,寻找其他绿色制备技术依然是研究方向之一。(2) 尽管 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 PLQY 可以达到近 100%,但其电致发光器件的效率不高,载流子传输层的选择优化依旧是一个难题。另外, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的光致发光器件使用紫外 LED 作为激发源,其流明效率受限于紫外光

源本身较低的能效。(3)与其他含有重原子的闪烁体材料相比, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的分子量较低, 不利于对辐射的吸收。通过掺杂等手段可以提高 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的光产额, 降低检测限。此外, 通过光子晶体结构设计也能增加闪烁体的外量子效率。(4)目前对于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 发光机理仅限于定性分析, 电子跃迁过程以及多面体的扭曲程度对其发光影响都需要进一步定量描述。因此, 利用光学与半导体物理知识定量化研究 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的自限域激子复合发光是未来需要重点关注的问题。(5)强发光是 0D 电子结构金属卤化物的基本特性, 并且其发光呈宽光谱特性, 非常适合作为荧光粉用于高显色指数白光 LED 领域。从能量守恒的角度, 发光强意味着

导电性能将不太理想, 但不一定意味着其在光电探测等领域中应用受限。例如, 含铅钙钛矿量子点的发光强度一般非常强, 但很多研究者将其应用于光电探测领域, 并且得到了比较好的性能参数。对于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 而言, 可以通过添加导电聚合物等策略以提升其导电性, 另外, 还可以发掘 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的热电性能。综上, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在光电探测、发光二极管和辐射探测等各个领域都可发挥其独特优势, 有望实现在各领域的产业化应用。

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.20220395>.

参 考 文 献:

- [1] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, *et al.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5): 394-405.
- [2] KOVALENKO M V, PROTESESCU L, BODNARCHUK M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Science*, 2017, 358(6364): 745-750.
- [3] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3296-3348.
- [4] GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 838-842.
- [5] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. *Nat. Photon.*, 2014, 8(7): 506-514.
- [6] GHOSH S, SHI Q, PRADHAN B, *et al.* Phonon coupling with excitons and free carriers in formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(15): 4245-4250.
- [7] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(1): 15007-1-16.
- [8] FU Y P, ZHU H M, SCHRADER A W, *et al.* Nanowire lasers of formamidinium lead halide perovskites and their stabilized alloys with improved stability [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(2): 1000-1008.
- [9] ZHU H M, FU Y P, MENG F, *et al.* Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(6): 636-642.
- [10] BYUN J, CHO H, WOLF C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [11] SEO H K, KIM H, LEE J, *et al.* Efficient flexible organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes based on graphene anode [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(12): 1605587-1-6.
- [12] WANG H, KIM D H. Perovskite-based photodetectors: materials and devices [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(17): 5204-5236.
- [13] GU C, LEE J S. Flexible hybrid organic-inorganic perovskite memory [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5413-5418.
- [14] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [15] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381-385.
- [16] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*,

- 2022, 611(7937): 688-694.
- [17] LIU Z, QIU W D, PENG X M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with η_{eq} exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(43): 2103268-1-9.
- [18] LEIJTENS T, EPERON G E, NOEL N K, *et al.* Stability of metal halide perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(20): 1500963.
- [19] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [20] GHOSH S, PRADHAN B. Lead-free metal halide perovskite nanocrystals: challenges, applications, and future aspects [J]. *Chemnanomat*, 2019, 5(3): 300-312.
- [21] XIAO Z W, SONG Z N, YAN Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803792-1-22.
- [22] CREASON T D, YANGUI A, ROCCANOVA R, *et al.* Rb₂CuX₃ (X = Cl, Br): 1D all-inorganic copper halides with ultrabright blue emission and up-conversion photoluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(2): 1901338-1-6.
- [23] LIN R C, GUO Q L, ZHU Q, *et al.* All-inorganic CsCu₂I₃ single crystal with high-PLQY ($\approx 15.7\%$) intrinsic white-light emission *via* strongly localized 1D excitonic recombination [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1905079-1-7.
- [24] 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.
- [25] YANG P, LIU G N, LIU B D, *et al.* All-inorganic Cs₂CuX₄ (X = Cl, Br, and Br/I) perovskite quantum dots with blue-green luminescence [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(82): 11638-11641.
- [26] SINGHAL N, CHAKRABORTY R, GHOSH P, *et al.* Low-bandgap Cs₄CuSb₂Cl₁₂ layered double perovskite: synthesis, reversible thermal changes, and magnetic interaction [J]. *Chem. Asian J.*, 2018, 13(16): 2085-2092.
- [27] WANG X D, MIAO N H, LIAO J F, *et al.* The top-down synthesis of single-layered Cs₄CuSb₂Cl₁₂ halide perovskite nanocrystals for photoelectrochemical application [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5180-5187.
- [28] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 733-754.
SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [29] JUN T, SIM K, HIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547-1-6.
- [30] BIGALKE K P, HANS A, HARTL H. Synthese und strukturuntersuchungen von iodocupraten (I). IX. Synthese und kristallstrukturen von Cs₃Cu₂I₅ und RbCu₂I₃ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1988, 563(1): 96-104.
- [31] WOJAKOWSKA A, GÓRNIK A, KUZNETSOV A Y, *et al.* Phase diagram of the system copper(I) iodide + cesium iodide [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48(3): 468-471.
- [32] GU Y Z, YAO X, GENG H X, *et al.* Highly transparent, dual-color emission, heterophase Cs₃Cu₂I₅/CsCu₂I₃ nanolayer for transparent luminescent solar concentrators [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(34): 40798-40805.
- [33] 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, 58(45): 16087-16091.
- [34] XIE L L, CHEN B K, ZHANG F, *et al.* Highly luminescent and stable lead-free cesium copper halide perovskite powders for UV-pumped phosphor-converted light-emitting diodes [J]. *Photon. Res.*, 2020, 8(6): 768-775.
- [35] JIANG T, WANG J Q, XIE L L, *et al.* In situ fabrication of lead-free Cs₃Cu₂I₅ nanostructures embedded in poly(vinylidene fluoride) electrospun fibers for polarized emission [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(1): 508-516.
- [36] ZHAO X, JIN T, GAO W R, *et al.* Embedding Cs₃Cu₂I₅ scintillators into anodic aluminum oxide matrix for high-resolution X-ray imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(24): 2101194-1-8.
- [37] LI Y Y, VASHISHTHA P, ZHOU Z C, *et al.* Room temperature synthesis of stable, printable Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br/I, Br, Br/Cl, Cl) colloidal nanocrystals with near-unity quantum yield green emitters (X = Cl) [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5515-5524.
- [38] LIN R C, ZHU Q, GUO Q L, *et al.* Dual self-trapped exciton emission with ultrahigh photoluminescence quantum yield in CsCu₂I₃ and Cs₃Cu₂I₅ perovskite single crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(37): 20469-20476.

- [39] GUO Z H, LI J Z, GAO Y, *et al.* Multiphoton absorption in low-dimensional cesium copper iodide single crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(47): 16923-16929.
- [40] 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): 1901723-1-8.
- [41] XU Q, WANG J, ZHANG Q D, *et al.* Solution-processed lead-free bulk 0D Cs₃Cu₂I₅ single crystal for indirect gamma-ray spectroscopy application [J]. *Photon. Res.*, 2021, 9(3): 351-356.
- [42] YAO Q, LI J M, LI X S, *et al.* High-quality Cs₃Cu₂I₅ single-crystal is a fast-decaying scintillator [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(23): 2201161-1-11.
- [43] YUAN D S. Air-stable bulk halide single-crystal scintillator Cs₃Cu₂I₅ by melt growth: intrinsic and Tl doped with high light yield [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(34): 38333-38340.
- [44] YAN J J, MA J L, ZHANG M Y, *et al.* Dual-source vapor-processed blue-emissive cesium copper iodine microplatelets with high crystallinity and stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(37): 12535-12544.
- [45] VASHISHTHA P, NUTAN G V, GRIFFITH B E, *et al.* Cesium copper iodide tailored nanoplates and nanorods for blue, yellow, and white emission [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(21): 9003-9011.
- [46] LUO Z S, LI Q, ZHANG L M, *et al.* 0D Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br, and Cl) nanocrystals: colloidal syntheses and optical properties [J]. *Small*, 2020, 16(3): 1905226-1-5.
- [47] 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.
- [48] 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): 2000195-1-9.
- [49] GAO F, ZHU X N, FENG Q S, *et al.* Deep-blue emissive Cs₃Cu₂I₅ perovskites nanocrystals with 96.6% quantum yield via InI₃-assisted synthesis for light-emitting device and fluorescent ink applications [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107270.
- [50] LI C X, CHO S B, KIM D H, *et al.* Monodisperse lead-free perovskite Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals: role of the metal halide additive [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(15): 6921-6932.
- [51] HU X D, LI Y L, WU Y, *et al.* One-pot synthesis of Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals based on thermodynamic equilibrium [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(16): 6152-6159.
- [52] ZHANG Y Q, HE Y, TANG Z Y, *et al.* Spontaneous formation of lead-free Cs₃Cu₂I₅ quantum dots in metal-organic-frameworks with deep-blue emission [J]. *Small*, 2022, 18(22): 2107161.
- [53] 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.
- [54] XIE L L, CHEN B K, ZHANG F, *et al.* Stability enhancement of Cs₃Cu₂I₅ powder with high blue emission realized by Na⁺ doping strategy [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118333.
- [55] FANG S F, WANG Y, LI H X, *et al.* Rapid synthesis and mechanochemical reactions of cesium copper halides for convenient chromaticity tuning and efficient white light emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(14): 4895-4901.
- [56] ZHAO Z H, LI X T, XIE L L, *et al.* Phase control in the synthesis of cesium copper iodide compounds for their photoluminescence and radioluminescence study [J]. *J. Lumin.*, 2022, 241: 118482-1-5.
- [57] ROCCANOVA R, YANGUI A, NHALIL H, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in blue-emitting Cs₃Cu₂Br_{5-x}I_x (0 ≤ x ≤ 5) [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(3): 269-274.
- [58] CHEN H J, PINA J M, YUAN F L, *et al.* Multiple self-trapped emissions in the lead-free halide Cs₃Cu₂I₅ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(11): 4326-4330.
- [59] HUANG X Y, SUN Q, DEVAKUMAR B. Facile low-temperature solid-state synthesis of efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ powder phosphors for solid-state lighting [J]. *Mater. Today Chem.*, 2020, 17: 100288-1-8.
- [60] DU P, LUO L H, CHENG W. Neoteric Mn²⁺-activated Cs₃Cu₂I₅ dazzling yellow-emitting phosphors for white-LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(2): 1149-1155.
- [61] DU P, CAI P Q, LI W P, *et al.* Ratiometric optical thermometer based on the use of manganese(II)-doped Cs₃Cu₂I₅ thermochromic and fluorescent halides [J]. *Microchim. Acta*, 2019, 186(11): 730-1-7.

- [62] LI Y, SHI Z F, LIANG W Q, *et al.* Highly stable and spectrum-selective ultraviolet photodetectors based on lead-free copper-based perovskites [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(2): 530-540.
- [63] ZENG F J, GUO Y Y, HU W, *et al.* Green anti-solvent assisted crystallization strategy for air-stable uniform Cs₃Cu₂I₅ perovskite films with highly efficient blue photoluminescence [J]. *J. Lumin.*, 2020, 223: 117178-1-8.
- [64] ZENG F J, GUO Y Y, HU W, *et al.* Opportunity of the lead-free all-inorganic Cs₃Cu₂I₅ perovskite film for memristor and neuromorphic computing applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(20): 23094-23101.
- [65] LIANG W Q, SHI Z F, LI Y, *et al.* Strategy of all-inorganic Cs₃Cu₂I₅/Si-core/shell nanowire heterojunction for stable and ultraviolet-enhanced broadband photodetectors with imaging capability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(33): 37363-37374.
- [66] 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.
- [67] GU Y Z, YAO X, GENG H X, *et al.* Large-area, flexible, and dual-source co-evaporated Cs₃Cu₂I₅ nanolayer to construct ultra-broadband photothermoelectric detector from visible to terahertz [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2022, 4(2): 663-671.
- [68] 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): 2001367-1-10.
- [69] HALCROW M A. Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(4): 1784-1795.
- [70] XIAO Z W, DU K Z, MENG W W, *et al.* Chemical origin of the stability difference between copper(I)- and silver(I)-based halide double perovskites [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(40): 12107-12111.
- [71] JUNG Y K, KIM S, KIM Y C, *et al.* Low Barrier for exciton self-trapping enables high photoluminescence quantum yield in Cs₃Cu₂I₅ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(34): 8447-8452.
- [72] LIAN X J, WANG X, LING Y C, *et al.* Light emitting diodes based on inorganic composite halide perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(5): 1807345-1-7.
- [73] CHO H, KIM Y H, WOLF C, *et al.* Improving the stability of metal halide perovskite materials and light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(42): 1704587-1-24.
- [74] SAPAROV B, SUN J P, MENG W W, *et al.* Thin-film deposition and characterization of a sn-deficient perovskite derivative Cs₂SnI₆ [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(7): 2315-2322.
- [75] CHEN S H, MAO X N, ZHONG Q X, *et al.* Kinetics-controlled interfacial synthesis of janus and patchy heterostructures based on perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(17): 2200687.
- [76] GUO Y, CHEN B, REN X L, *et al.* Recent advances in all-inorganic zero-dimensional metal halides [J]. *ChemPlusChem*, 2021, 86(12): 1577-1585.
- [77] 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.
- [78] CUI W R, ZHAO J X, WANG L J, *et al.* Unraveling the phase transition and luminescence tuning of Pb-free Cs-Cu-I perovskites enabled by reaction temperature and polar solvent [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(22): 4856-4863.
- [79] 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): 111113-1-7.
- [80] 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): 1421-1-7.
- [81] LIANG W Q, WANG L T, LI Y, *et al.* Stable and ultraviolet-enhanced broadband photodetectors based on Si nanowire arrays-Cs₃Cu₂I₅ nanocrystals hybrid structures [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 18: 100398.
- [82] 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.
- [83] CHEN X, LIU K W, ZHANG Z Z, *et al.* Self-powered solar-blind photodetector with fast response based on Au/ β -Ga₂O₃ nanowires array film schottky junction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(6): 4185-4191.
- [84] ZHAO X L, ZHI Y S, CUI W, *et al.* Characterization of hexagonal ϵ -Ga_{1.8}Sn_{0.2}O₃ thin films for solar-blind ultraviolet applications [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 62: 651-654.

- [85] HUSSAIN A A, RANA A K, RANJAN M. Air-stable lead-free hybrid perovskite employing self-powered photodetection with an electron/hole-conductor-free device geometry [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1217-1227.
- [86] LI W, XU Y X, WANG D, *et al.* Inorganic perovskite light emitting diodes with ZnO as the electron transport layer by direct atomic layer deposition [J]. *Org. Electron.*, 2018, 57: 60-67.
- [87] SONG X F, LIU X H, YU D J, *et al.* Boosting two-dimensional MoS₂/CsPbBr₃ photodetectors *via* enhanced light absorbance and interfacial carrier separation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(3): 2801-2809.
- [88] ZHOU J E, AN K, HE P, *et al.* Solution-processed lead-free perovskite nanocrystal scintillators for high-resolution X-ray CT imaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(11): 2002144-1-8.
- [89] LI X M, CHEN J X, YANG D D, *et al.* Mn²⁺ induced significant improvement and robust stability of radioluminescence in Cs₃Cu₂I₅ for high-performance nuclear battery [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3879-1-9.
- [90] WANG Q, ZHOU Q, NIKL M, *et al.* Highly Resolved X-ray imaging enabled by In(I) doped perovskite-like Cs₃Cu₂I₅ single crystal scintillator [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(11): 2200304 -1-8.
- [91] ZHANG Y H, SUN R J, OU X Y, *et al.* Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2520-2525.
- [92] MADDALENA F, TJAHHANA L, XIE A Z, *et al.* Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X- and γ -ray scintillators [J]. *Crystal*, 2019, 9(2): 88-1-29.
- [93] MAO R H, ZHANG L Y, ZHU R Y. Optical and scintillation properties of inorganic scintillators in high energy physics [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2008, 55(4): 2425-2431.
- [94] 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): 2105771-1-10.
- [95] 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): e12184-1-11.
- [96] ZENG F J, TAN Y Q, HU W, *et al.* Impact of hydroiodic acid on resistive switching performance of lead-free Cs₃Cu₂I₅ perovskite memory [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(7): 1973-1978.
- [97] JUNG Y K, HAN I T, KIM Y C, *et al.* Prediction of high thermoelectric performance in the low-dimensional metal halide Cs₃Cu₂I₅ [J]. *npj Comput. Mater.*, 2021, 7(1): 51-1-6.
- [98] LEE D, LEE S J, KIM J H, *et al.* Multimodal gas sensor detecting hydroxyl groups with phase transition based on eco-friendly lead-free metal halides [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(28): 2202207-1-10.



王珉(1998-),男,上海人,硕士研究生,2020年于北京理工大学获得学士学位,主要从事模板法制备无铅钙钛矿材料的研究。

E-mail: 3120200574@bit.edu.cn



陈冰昆(1983-),男,河北邯郸人,博士,副教授,博士生导师,2013年于北京理工大学获得博士学位,主要从事绿色环保型纳米光电材料与器件的研究。

E-mail: chenbk@bit.edu.cn