

文章编号: 1000-7032(2024)03-0375-08

Mn²⁺掺杂 Cs₃Cu₂I₅微晶的温和、快速溶液法合成

严鑫鑫^{1,2}, 胡扬香¹, 万凝², 庞起^{1*}, 陈旖勃^{2*}

(1. 广西大学 化学化工学院, 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 广西南宁 530004;

2. 广州大学 化学化工学院, 清洁能源与材料研究所, 广东广州 510006)

摘要: 在铜基金属卤化物 Cs₃Cu₂I₅ 中掺杂 Mn²⁺ 是拓宽发光范围的重要途径, 但是已报道的掺杂方法大多需要高温、惰性气氛、较长时间和专用设备。本工作将 CsI 固体粉末直接投加至 CuI 和 MnCl₂ 的氢碘酸溶液中, 在较低温度 (60 °C)、空气条件下快速 (3 min) 合成 Mn²⁺ 掺杂 Cs₃Cu₂I₅ 微晶, 并测试了其结构和发光性能。通过系列对比实验, 提出一种由反应物溶解度控制的“缓释生长-掺杂”机制, 证实 CsI 固体粉末在高浓度氢碘酸中的缓慢溶解能够降低 Cs₃Cu₂I₅ 晶体的生长速率, 为 Mn²⁺ 的低温、可控掺杂提供有利的动力学条件。该方法为全无机金属卤化物体系的掺杂发光和掺杂动力学研究提供了新的思路。

关键词: Mn²⁺ 掺杂; 缓释生长-掺杂; Cs₃Cu₂I₅

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230316

Mild and Rapid Solution Synthesis of Mn²⁺-doped Cs₃Cu₂I₅ Microcrystals

YAN Xinxin^{1,2}, HU Yangxiang¹, WAN Ning², PANG Qi^{1*}, CHEN Yibo^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering/State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering/Institute of Clean Energy and Materials, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Authors, E-mail: pqigx@163.com; cheniyibo@gzhu.edu.cn

Abstract: Doping Mn²⁺ into the copper-based halide Cs₃Cu₂I₅ is an important approach to broaden the luminescence performance. However, most of the reported doping methods require high temperature, inert atmosphere, long reaction time, and specialized equipment. In this work, by directly adding CsI powders into a hydroiodic acid solution of CuI and MnCl₂, Mn²⁺-doped Cs₃Cu₂I₅ microcrystals were rapidly synthesized at a relatively low temperature (60 °C) under ambient air conditions within 3 minutes. Through a series of control experiments, we propose a “slow-release growth-doping” mechanism controlled by the solubility of the reactants. It is confirmed that the slow dissolution rate of CsI powders in a concentrated hydroiodic acid can reduce the growth rate of Cs₃Cu₂I₅ crystals, providing favorable kinetic conditions for controllable Mn²⁺ doping. This work provides a new approach for the study of doping luminescence and doping kinetics in all-inorganic metal halide systems.

Key words: Mn²⁺ doping; slow-release growth-doping; Cs₃Cu₂I₅

1 前 言

金属卤化物微晶/纳米晶被认为是下一代最具有竞争力的发光材料之一^[1-3]。CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 因具有半峰宽窄、量子效率高、易于溶液加工的特点而被广泛应用, 但其存在稳定性差、毒性

强等问题^[4-8]。零维 Cs₃Cu₂I₅ 金属卤化物因优异的光/热/空气稳定性、环境友好性以及原料丰富易得等特点^[9-13]引起了研究人员的关注, 被认为是最具前景的 CsPbX₃ 替代品, 在 X 射线成像、紫外探测、防伪等领域具有重要的应用价值^[14-17]。但是,

收稿日期: 2023-12-12; 修订日期: 2023-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(21965003, 22365005); 广州市科技计划项目(2023A03J0076)

Supported by National Natural Science Foundation of China (21965003, 22365005); Guangzhou STP Project (2023A03J0076)

单一的发射峰在一定程度上限制了其应用。

掺杂是一种改变金属卤化物光物理特性的有效手段^[18]。Mn²⁺作为一种重要的发光中心,不仅能够引入新的发光峰,并且能够提高掺杂体系的稳定性,因此成为最受欢迎的掺杂剂之一^[19]。实现掺杂的驱动力主要有内在因素和外在因素两类,内在因素是指热力学因素,外在因素一般指为实现掺杂而施加的外界作用力,如热、微波、超声、压力等。就 Mn²⁺掺杂铜基金属卤化物 Cs₃Cu₂I₅而言,根据软硬酸碱理论,Cu⁺、Cs⁺、I⁻均属于软酸或软碱,而 Mn²⁺属于硬碱,Mn²⁺在 Cs₃Cu₂I₅中的掺杂在热力学上是非优势反应。因此,目前普遍采用施加外界作用以改变反应动力学的方法实现掺杂,最普遍的掺杂驱动力是热。Du等^[20]采用高温固相法将反应原料充分研磨后,在 450 °C 的还原气氛(N₂:H₂ = 95%:5%)中烧结 6 h 合成 Cs₃Cu₂I₅-Mn 微晶,得到的产物可用于制备白光 LED;Wang 等^[21]采用热注入法,在 250 °C 下合成 Cs₃Cu₂I₅-Mn 纳米尺寸闪烁体,得到增强的 X 射线发光性能及稳定性;Li 等^[22]使用高温固相法,在 340~450 °C 的真空中烧结 6~48 h 得到 Cs₃Cu₂I₅-Mn 微晶,其具有高的热稳定性和辐照稳定性,可应用于核电池的转换材料。但以上合成方法存在时间长、对温度和气氛要求高的弊端,不利于大规模的生产应用。因此,探索一种温和、快速的合成方法对于掺杂型 Cs₃Cu₂I₅的发展和具有重要应用意义。

本工作将 CsI 固体粉末直接投加至 CuI 和 MnCl₂ 的氢碘酸溶液中,利用 CsI 在氢碘酸中的沉淀溶解平衡调控反应动力学,降低 Cs₃Cu₂I₅ 晶体的生长速率,为 Mn²⁺掺杂提供有利的动力学条件。实验结果表明,利用该方法可在较低温条件下(60 °C)快速(3 min)合成 Mn²⁺掺杂的 Cs₃Cu₂I₅ 微晶,其展示出与已报道高温合成 Cs₃Cu₂I₅-Mn 一致的优秀、可调发光性能。此外,通过一系列对比实验对掺杂过程的机理进行了分析和验证。

2 实 验

2.1 材料制备

以 CsI(麦克林,99.90%)、CuI(阿拉丁,99.50%)、MnCl₂(麦克林,99.90%)、氢碘酸(麦克林,55.00%~58.00%)为原料,在 60 °C 的条件下,在 2.5 mL 氢碘酸中加入 1 mmol CuI、一定量的 MnCl₂,搅拌 5 min 至完全溶解;然后加入 1.5 mmol CsI 粉末继续搅拌 3 min,离心分离沉淀,并

用异丙醇(麦克林,AR)洗涤三次。在 30 °C 的空气中干燥 5 h 后,得到最终产物 Cs₃Cu₂I₅-Mn-*n*(*n* = 1, 2, 3, 4, 5),分别对应不同的 MnCl₂ 添加量(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mmol)。

将 MnCl₂ 的添加量固定为 0.9 mmol,改变溶剂中氢碘酸的含量,即将一定量的纯 H₂O 与氢碘酸形成混合溶剂,其他制备程序与上述基本一致。体积配比为分别 HI:H₂O = 9.5:0.5(5%)和 9:1(10%)。

为与常用的反溶剂法进行对比,我们以 2.0 mL N,N-二甲基甲酰胺(麦克林,AR)为溶剂,在其中加入 0.6 mmol CsI、0.4 mmol CuI、一定量的 MnCl₂ 后搅拌 5 min 至原料完全溶解得到前驱液,然后将 1 mL 前驱液加入 8 mL 异丙醇中,搅拌 2 min。将所得产物 8 000 r/min 离心 5 min,用异丙醇洗涤 3 次,命名为 AS-1、AS-2,分别对应 0.2 mmol、0.36 mmol 的 MnCl₂ 添加量。

为验证后处理法在制备 Cs₃Cu₂I₅-Mn 中的作用,我们将一定量的 MnCl₂ 溶解在异丙醇溶液中,得到 Mn 前驱液。之后将 0.2 mmol 的 Cs₃Cu₂I₅ 粉末加入 Mn 前驱液中,搅拌 0.5 h。将所得产物 8 000 r/min 离心 5 min,用异丙醇洗涤 2 次,得到最终产物,命名为 P-1、P-2,分别对应 0.2 mmol、0.36 mmol 的 MnCl₂ 使用量。

通过冰盐浴控制实验温度为 -15 °C,在 2.5 mL 氢碘酸中加入 1 mmol CuI,搅拌 5 min 至完全溶解,然后加入 1.5 mmol CsI 粉末继续搅拌 10 s、30 s、60 s 和 90 s,8 000 r/min 离心 5 min,分离沉淀,并用异丙醇洗涤 3 次。在 30 °C 空气中干燥 5 h 后,得到最终产物。

2.2 样品测试

使用 Cu-K α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm)进行 X 射线衍射测试(XRD, PANalytical PW3040/60),以确定微晶的结构特征。样品的形态和微观结构由扫描电子显微镜(SEM, Phenom Pro)观察。能谱分析(EDS)数据在 TESCAN MIRA LMS+Quantax 200 XFlash 6160 上收集。稳态光致发光发射光谱(PL)和激发光谱(PLE)使用 Techcomp FL 970 Plus 采集。X 射线光电子能谱(XPS)数据使用 Thermo Scientific 光谱仪记录。

3 结果与讨论

制备方法如图 1(a)所示,CsI 固体粉末添加至 CuI 和 MnCl₂ 的前驱液中后,体系变为悬浊液,

在反应过程中, 沉淀一直存在。经洗涤、干燥、称重后, 得样品产率为 58.2%。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶的晶体结构和掺杂示意图如图 S1 所示。通过 X 射线粉末衍射(XRD)测试对样品结构进行表征(图 1(b))。样品在 24.0° 、 26.3° 、 26.6° 、 28.1° 的衍射峰分别对应(122)、(222)、(321)、(131)晶面, 与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的标准卡片 PDF(79-0333)吻合^[23], 呈现正交结构。这一结果表明我们成功地合成了纯相的

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶, 同时也证明 Mn^{2+} 的掺杂没有导致基质晶体结构的明显改变。从 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 与 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 的扫描电子显微镜(SEM)图片(图 1(c)、(d))可看到, 掺杂 Mn^{2+} 离子前后, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶的形貌未发生改变, 均呈现表面光滑的无规则块状。从能量色散分布图(图 1(e))中可以观察到所有元素均匀分布, 说明 Mn^{2+} 掺杂后形成了成分均一的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 微晶。

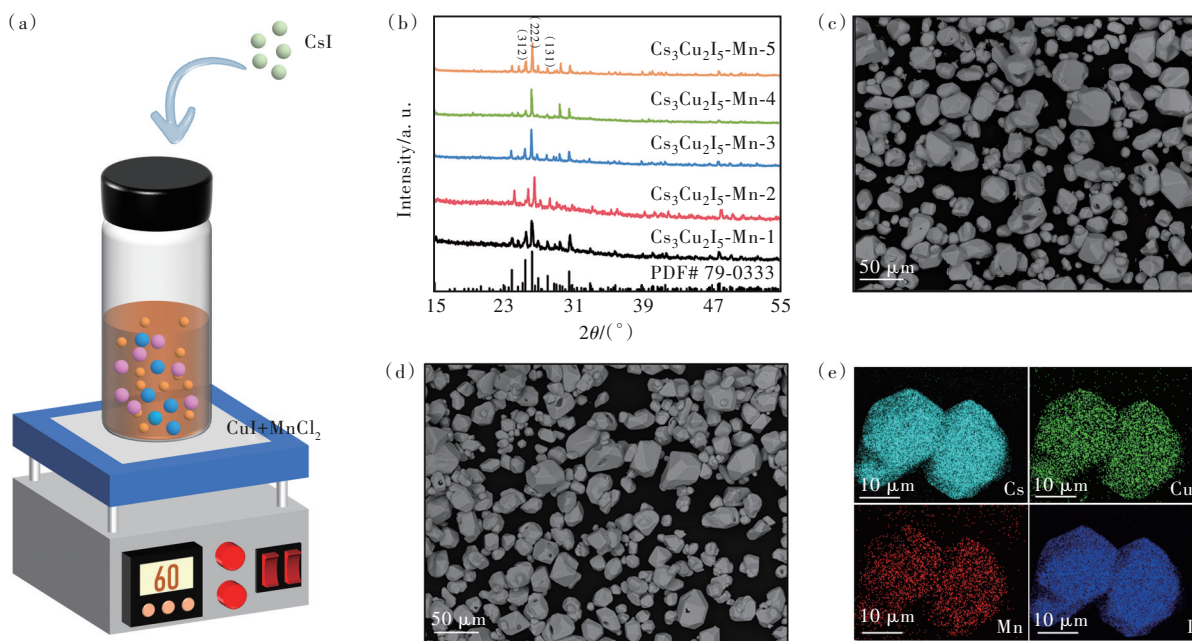


图 1 (a) 制备方法示意图; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 微晶的 XRD 谱; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (c) 和 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ (d) 的扫描电镜图; (e) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 的元素分布图

Fig.1 (a) Schematic diagram of preparation process. (b) XRD patterns of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ microcrystals. SEM images of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (c) and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ (d). (e) Elemental mapping images of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$

图 2(a) 为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 微晶分别在 445 nm 和 555 nm 监测波长下的激发光谱。在 445 nm 监测时仅存在一个位于 305 nm 的激发峰, 认为是来自 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的基质吸收。在 555 nm 监测下出现了 310, 380, 480 nm 三个吸收带, 可分别归因于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的基质吸收和 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (D) 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (G) 跃迁^[24]。图 2(b) 为样品的光致发光光谱, 激发波长为 310 nm。从图中可见, 在 445 nm 处呈现一个较宽的蓝色发射峰, 属于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的自陷激子发光(STE)^[25-26]; 在 555 nm 处呈现一个黄色发射峰, 属于 Mn^{2+} 在四面体中的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁^[27-28]。体系中能量传递过程示意图如图 S2 所示。随着 Mn 前驱物投加量的增加, 样品的发射光谱呈现 STE 发射峰逐渐下降、 Mn^{2+} 发射峰逐渐上升的规律。归一化光谱更直观地表现出 Mn^{2+} 发光峰的提高趋势(图 2(c))。代表样品 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 的光

致发光量子效率(PLQY)为 47.13%(图 S3)。将其在 100°C 持续加热 2 h, 冷却后测试发射光谱, 样品依然表现出良好的荧光稳定性(图 S4)。为了进一步说明 Mn^{2+} 的发光规律, 采用 365 nm 激发波长测试样品的发射光谱。从图 2(d) 可以观察到, Mn^{2+} 的特征发光峰强度随着 Mn 前驱物投加量的增加而提高。图 2(e)、(f) 分别是 310 nm 和 365 nm 激发下发光光谱的色坐标变化图。在 310 nm 激发下, 样品的色坐标逐渐从深蓝移动到淡蓝区域, 365 nm 激发下样品的色坐标位于黄绿色区域。以上实验结果说明, 通过实施该溶液合成方法并控制 Mn 前驱物的投加量, 可有效地实现 Mn^{2+} 在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 体系中的掺杂发光, 并实现产物发光光色的调控。

为验证该方法的独特性, 我们用反溶剂法进行对比实验。在反溶剂法制备过程中, 投加的原

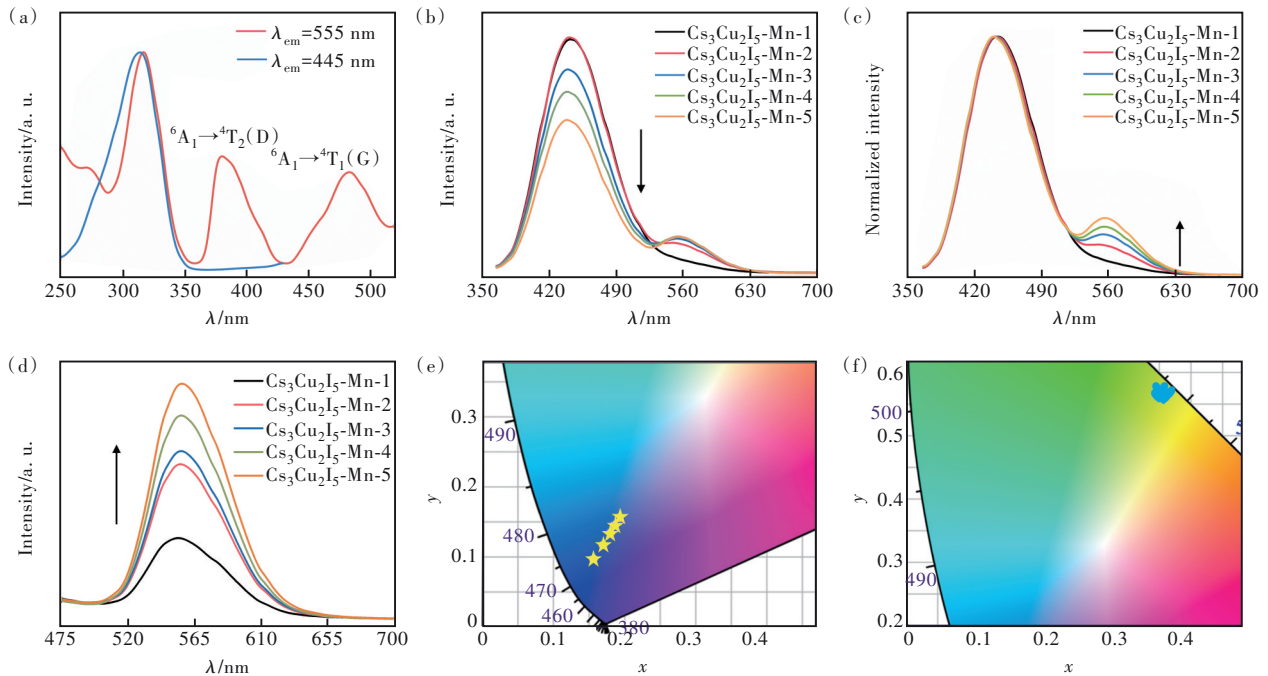


图2 (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 的激发光谱;(b)310 nm 激发波长下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 的发射光谱;(c)归一化光谱;(d)365 nm 激发波长下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 的发射光谱; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ 微晶的色坐标:(e)310 nm 激发,(f)365 nm 激发

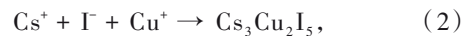
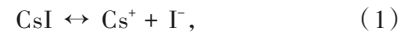
Fig.2 (a) PLE spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$. (b) PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ under the excitation of 310 nm. (c) Normalized spectra. (d) PL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ under the excitation of 365 nm. PL color coordinates of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn}$ microcrystals under 310 nm (e) and 365 nm (f) excitation

料在良溶剂中完全溶解,是一种典型的受成核动力学控制的掺杂方法。其在 310 nm 激发下的发射光谱如图 3(a)所示,可见反溶剂法制备的样品只表现出一个位于 445 nm 的较宽的蓝光峰,来自于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的 STE 发射,没有表现出 Mn^{2+} 的发光峰。对应的发光照片如图 3(b)所示,可见反溶剂法制备的样品 AS-1、AS-2 和前述 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 微晶在 310 nm 激发下均发出蓝光;但是在 365 nm 激发时,AS-1、AS-2 不发光,只显示出本体颜色,仅前述 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5\text{-Mn-5}$ 微晶发出明亮的黄光。以上实验结果说明,反溶剂制备方法无法将 Mn^{2+} 掺杂进入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 体系。

我们也使用后处理掺杂手段进行了对比实验。即首先合成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶,将其浸入 Mn 前驱液中进行后处理得到样品 P-1、P-2。其发射光谱(图 3(c))也仅呈现了一个蓝光峰,图 3(d)的荧光照片也证明了这一点,后处理的样品在 365 nm 的激发下并未发出黄光。这说明使用后处理离子交换方法也无法将 Mn^{2+} 掺杂进入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶格。

以上实验现象说明,目前常用的 Mn^{2+} 在金属卤化物钙钛矿中的掺杂机制,即主体-掺杂剂共成核和后处理离子交换^[29-31],均无法解释本工作中

Mn^{2+} 的有效掺杂。为了更清晰地理解投加 CsI 固体时的反应过程,我们首先在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下进行 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶合成实验。从 XRD 谱(图 4(a))可以观察到,在低温下反应时,起初生成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 微晶中存在 CsI 杂相。但是,随着搅拌时间延长, CsI 的衍射峰强度逐渐降低,证明这种以固体 CsI 为原料的反应极有可能经历了溶解-反应过程,如下列反应方程式(1)、(2)所示:



受高浓度氢碘酸中 I^- 浓度的限制,反应(1)向右侧进行的趋势较小,CsI 的溶解受到抑制。当反应(2)消耗体系中的 Cs^+ 后,反应(1)才能够呈现出向右进行的趋势,在体系中产生新的 Cs^+ ,促使反应(2)的接续发生,因此固体 CsI 的溶解步骤成为总反应中的速控步。这种反应物缓释的、较离子态反应物时较为缓慢的溶解-生长过程显著降低了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的生成速率,可为 Mn^{2+} 掺杂进入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体内部提供有利的动力学条件^[32-34]。

为验证该机理,我们在图 1(a)所示的反应体系中加入少量 H_2O 作为 CsI 的良溶剂以增大 CsI 的溶解,来探究对 Mn^{2+} 掺杂的影响。当 H_2O 加入

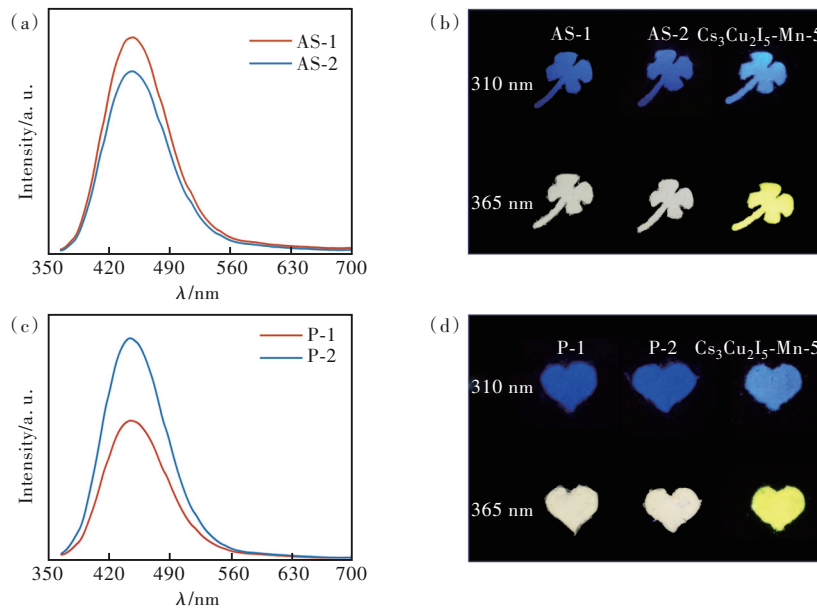


图 3 (a)反溶剂法样品 AS-1、AS-2 在 310 nm 下的发射光谱;(b)紫外灯下的发光照片;(c)后处理方法样品 P-1、P-2 在 310 nm 下的发射光谱;(d)紫外灯下的发光照片

Fig.3 (a) PL spectra of AS-1 and AS-2 prepared by antisolvent method under 310 nm excitation. (b) Lighting photos under UV lamps. (c) PL spectra of P-1 and P-2 prepared by post-synthesis under 310 nm excitation. (d) Lighting photos under UV lamps

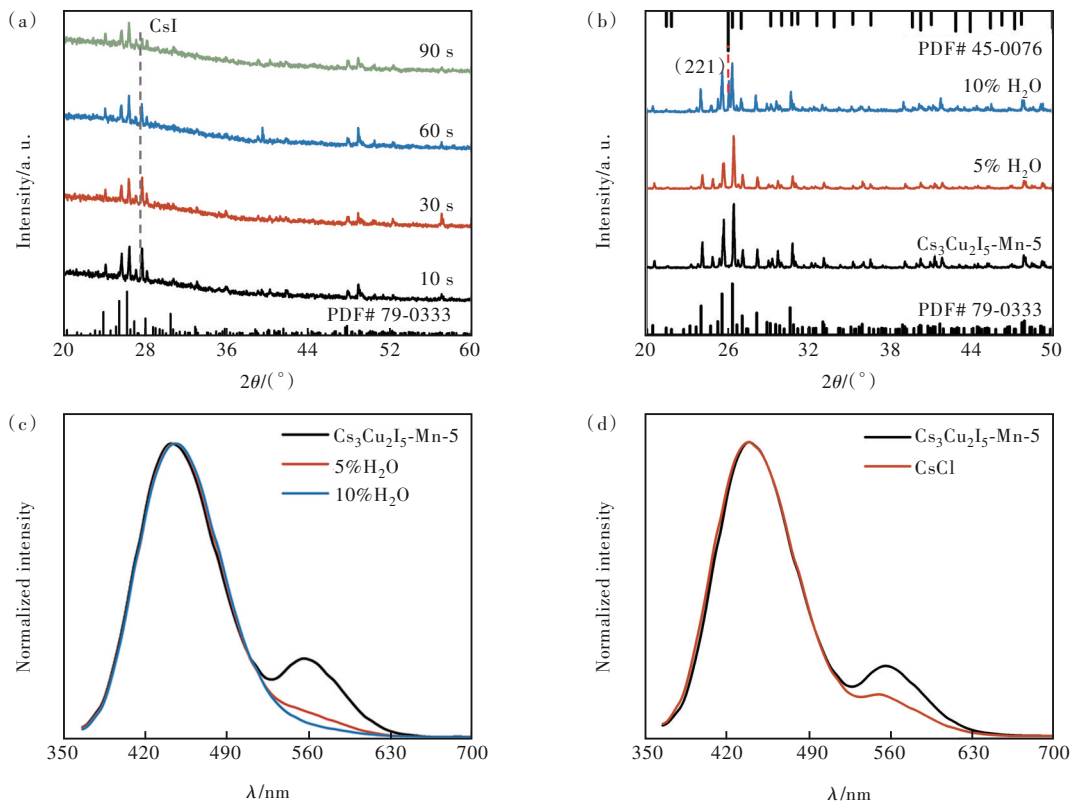


图 4 (a) $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成样品在不同搅拌时间的 XRD 图;加 H_2O 合成产物的 XRD 图(b)和在 310 nm 激发下的归一化发射光谱(c);(d)加 CsCl 合成产物在 310 nm 激发下的归一化发射光谱

Fig.4 (a) XRD patterns of samples prepared at $-15\text{ }^\circ\text{C}$ with different stirring periods. XRD patterns(b) and normalized PL spectra under 310 nm excitation (c) of the products synthesized with the addition of H_2O . (d) Normalized PL spectra under 310 nm excitation of the product synthesized with the addition of CsCl

量为 5% 时, XRD 谱(图 4(b))证明此时得到的样品仍为 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纯相, 但 Mn^{2+} 发光剧烈下降(图 4(c))。这说明 CsI 的溶解加快后, 将导致 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的生成速率加快, 此时 Mn^{2+} 难以掺杂进入 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶格。而当 H_2O 加入量为 10% 时, 出现了 CsCu_2I_3 杂相。这是因为当 H_2O 过多时, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 中的 CsI 被进一步溶出, 导致 CsCu_2I_3 相的生成^[35], 同时 Mn^{2+} 发光基本消失。此外, 我们向反应体系中加入一定量的 CsCl 以提高 Cs^+ 浓度, 从另一个角度进行加快 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 生成速率的对比实验。产物的发射光谱同样显示出 Mn^{2+} 发光急剧降低(图 4(d)), 表

明 Mn^{2+} 掺杂效率明显下降。

基于以上实验结果, 我们用“缓释生长-掺杂(Slow-release growth-doping)”来描述本工作中的 Mn^{2+} 掺杂过程, 即掺杂发生在晶体生长的过程中。具体描述如下: 固体反应物 CsI 的投加和其在高浓度氢碘酸中的缓慢溶解有效降低了主体材料 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的生长速度, 为掺杂离子经历表面吸附、晶格掺入等多步骤进入晶体内部提供了动力学条件, 有效提高掺杂效率。对比已有报道(表 S1), 在更加温和、快速的条件下实现了 Mn^{2+} 在 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 体系中的成功掺杂(图 5)。

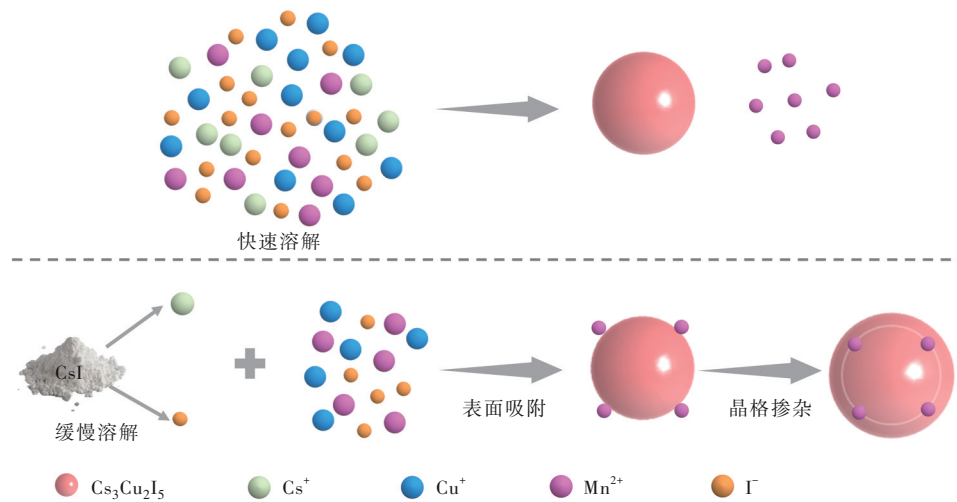


图 5 CsI 快速溶解时不利于掺杂和 CsI 缓慢溶解时的“缓释生长-掺杂(Slow-release growth-doping)”示意图

Fig.5 Schematic diagram of “Slow-release growth doping”

4 结 论

本工作采用快速、低温溶液法合成了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -Mn 微晶, 并对产物结构、光学性能以及掺杂机理进行了分析。结果表明, 溶液法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -Mn 微晶仍保持 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纯相, 掺杂不同量 Mn^{2+} 后在 310 nm 波长下发光颜色从深蓝色调控到淡蓝色。通过反溶剂法、后处理离子交换法以及加入不同试剂等系列对比实验证明了本工作中溶液法的独特

优势, 并证实固体 CsI 的溶解速率是控制 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的生长速率和 Mn^{2+} 掺杂效率的核心因素, 提出一种可能的“缓释生长-掺杂”机理。本工作为全无机金属卤化物体系的掺杂调控和具有优异掺杂发光性能金属卤化物材料的可控合成提供了新的思路。

本文补充文件和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.20230316>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG W, EPERON G E, SNAITH H J. Metal halide perovskites for energy applications [J]. *Nat. Energy*, 2016, 1 (6): 16048.
- [2] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, *et al.* Perovskites for next-generation optical sources [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [3] LIN K B, XING J, QUAN L N, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.

- [4] 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.
- [5] GETACHEW G, WIBRIANTO A, RASAL A S, *et al.* Lead-free metal halide perovskites as the rising star in photocatalysis: the past, present, and prospective [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2023, 140: 101192.
- [6] 王瑞, 张铭, 程宋玉, 等. Mn^{2+} 掺杂 CsCdCl_3 微米晶发光性能及其 LED 应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(9): 1560-1569.
WANG R, ZHANG M, CHENG S Y, *et al.* Luminescent properties of Mn^{2+} -doped CsCdCl_3 microcrystals for LED application [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1560-1569. (in Chinese)
- [7] 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 Y, *et al.* Preparation and research progress of lead-free perovskite light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1422-1438. (in Chinese)
- [8] MA Z Z, JI X Z, WANG M, *et al.* Carbazole-containing polymer-assisted trap passivation and hole-injection promotion for efficient and stable CsCu_2I_3 -based yellow LEDs [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(27): 2202408.
- [9] CHEN C Y, LIN Y I, LAI P T, *et al.* Self-trapped and free exciton dynamics in vacuum-deposited cesium copper iodide thin films [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(17): 2200005.
- [10] FAN W X, XU L M, YANG Z, *et al.* A-site FA^+ engineering boosting photoluminescence efficiency and stability of cesium copper iodine ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$) perovskites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(3): 1076-1081.
- [11] HU X D, LI Y L, WU Y, *et al.* One-pot synthesis of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals based on thermodynamic equilibrium [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(16): 6152-6159.
- [12] 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.
- [13] 王珉, 吴亚锋, 郑堃, 等. $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 制备与光电应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 801-818.
WANG M, WU Y F, ZHENG K, *et al.* Synthesis and optoelectronic applications of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 801-818. (in Chinese)
- [14] CHENG S L, BEITLEROVA A, KUCERKOVA R, *et al.* Zero-dimensional $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskite single crystal as sensitive X-ray and γ -ray scintillator [J]. *Phys. Status Solidi RRL*, 2020, 14(11): 2000374.
- [15] DENG X L, LI Z Q, CAO F, *et al.* Woven fibrous photodetectors for scalable UV optical communication device [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(23): 2213334.
- [16] FENG J L, WANG J X, WANG D, *et al.* Reversible phase transitions of all inorganic copper-based perovskites: water-triggered fluorochromism for advanced anticounterfeiting applications [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2022, 4(1): 225-232.
- [17] LI X H, LIU A J, WANG Z Y, *et al.* Boosting self-trapped exciton emission from $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals by doping-enhanced exciton-phonon coupling [J]. *Nano Res.*, 2023, 16(7): 10476-10482.
- [18] SU B B, ZHOU G J, HUANG J L, *et al.* Mn^{2+} -doped metal halide perovskites: structure, photoluminescence, and application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1): 2000334.
- [19] YUN R, YANG H X, SUN W D, *et al.* Recent advances on Mn^{2+} -doping in diverse metal halide perovskites [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(2): 2200524.
- [20] DU P, LUO L H, CHENG W. Neoteric Mn^{2+} -activated $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ dazzling yellow-emitting phosphors for white-LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(2): 1149-1155.
- [21] WANG Z Y, WEI Y C, LIU C P, *et al.* Mn^{2+} -activated $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nano-scintillators for ultra-high resolution flexible X-ray imaging [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(6): 2200851.
- [22] LI X M, CHEN J X, YANG D D, *et al.* Mn^{2+} induced significant improvement and robust stability of radioluminescence in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ for high-performance nuclear battery [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3879.
- [23] LIANG W Q, WANG L T, LI Y, *et al.* Stable and ultraviolet-enhanced broadband photodetectors based on Si nanowire arrays- $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals hybrid structures [J]. *Mater. Today Phys.*, 2021, 18: 100398.
- [24] LIN J W, GUO Z N, SUN N, *et al.* Improving the chemical stability of narrow-band green-emitting manganese(II) hybrid by Zn-doping [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(38): 15266-15272.

- [25] 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.
- [26] MARTINS FREITAS A L, TOFANELLO A, SABINO F P, *et al.* Finite-size effects on Cs₃Cu₂I₅ 0D electronic nanostructures for ultraviolet-emitting applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(9): 7196-7205.
- [27] LIU Y, ZHANG J X, HAN B, *et al.* New insights into Mn-Mn coupling interaction-directed photoluminescence quenching mechanism in Mn²⁺-doped semiconductors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(14): 6649-6660.
- [28] MENG Q, ZHOU L Y, PANG Q, *et al.* Enhanced photoluminescence of all-inorganic manganese halide perovskite-analogue nanocrystals by lead ion incorporation [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(41): 10204-10211.
- [29] 黄大誉, 连洪洲, 林君. 包含 Mn²⁺ 离子的钙钛矿材料: 合成、发光性质与应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 413-436.
- HUANG D Y, LIAN H Z, LIN J. Perovskites containing Mn²⁺: synthesis, luminescent properties and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 413-436. (in Chinese)
- [30] HAN L, YUAN X, WANG Z T, *et al.* Boosted luminescence efficiency and stability of Mn-doped perovskite nanoplatelets *via* incorporating Cd²⁺ ions [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2022, 151: 111825.
- [31] MIR W J, MAHOR Y, LOHAR A, *et al.* Postsynthesis doping of Mn and Yb into CsPbX₃ (X = Cl, Br, or I) perovskite nanocrystals for downconversion emission [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(22): 8170-8178.
- [32] DUTTA A, BEHERA R K, PRADHAN N. Solvent polarity: how does this influence the precursor activation, reaction rate, crystal growth, and doping in perovskite nanocrystals? [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(4): 926-932.
- [33] ADHIKARI SDAS, DUTTA S K, DUTTA A, *et al.* Chemically tailoring the dopant emission in manganese-doped CsPb-Cl₃ perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(30): 8746-8750.
- [34] ADHIKARI SDAS, GURIA A K, PRADHAN N. Insights of doping and the photoluminescence properties of Mn-doped perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(9): 2250-2257.
- [35] 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.



严鑫鑫(2000-),女,四川达州人,硕士研究生,2021年于福建理工大学获得学士学位,主要从事金属卤化物掺杂发光的研究。

E-mail: 973713035@qq.com



陈旖勃(1983-),女,河南平顶山人,博士,副教授,2009年于中山大学获得博士学位,主要从事无机金属卤化物的制备、发光性能及机理研究。

E-mail: chenqibo@gzhu.edu.cn



庞起(1975-),女,广西玉林人,博士,教授,2004年于中山大学获得博士学位,主要从事卤化物钙钛矿材料的制备、稳定性及发光、光电性能研究。

E-mail: pqigx@163.com