

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2024.03.002

合成温度对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 荧光性能及稳定性的影响

孙天龙^{1,2}, 胡超¹, 孙一新^{1,2}, 张嵘^{1,2}, 盛扬^{1,2,3}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省环境友好高分子材料重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164; 3. 江苏晨光涂料有限公司, 江苏 常州 213154)

摘要: 采用热注射法合成了绿色荧光的无铅铜基钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 颗粒, 通过对其结构、形貌和荧光性能等方面进行表征, 研究了不同的合成条件对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒的光致发光量子产率 (Φ)、寿命及环境稳定性的影响。结果表明, 在反应温度为 150 °C 条件下合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒具有最高的光致发光量子产率, 且在第 4 周时达到最高值, 约为 43.5%, 荧光寿命约为 95 μs , 在空气中保存 1 个月后仍保持原有的晶体结构和良好的荧光性质, 显示出良好的稳定性。

关键词: 无铅钙钛矿; 铜基钙钛矿; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$; 荧光性能; 稳定性;

中图分类号: V 254.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2024)03-0010-08

Effect of synthesis temperature on the photoluminescence and stability of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$

SUN Tianlong^{1,2}, HU Chao¹, SUN Yixin^{1,2}, ZHANG Rong^{1,2}, SHENG Yang^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymer Materials, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Jiangsu Chengguang Paint Co., Ltd., Changzhou 213154, China)

Abstract: Green fluorescent lead-free copper based perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ particles were synthesized by hot injection method. The photoluminescence quantum yield (Φ), lifespan and environmental stability of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ was studied under different synthesis conditions by characterizing its structure, morphology, and fluorescence performance. The result showed that the $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ perovskite particles synthesized under the reaction temperature of 150 °C had the highest photoluminescence quantum yield, and reached the highest value about 43.5% in the fourth week, with the fluorescence lifetime about 95 μs . After being stored in air for one month, the original crystal structure and good fluorescence properties

收稿日期: 2024-01-10。

基金项目: 中国博士科学基金资助项目(2019M651677)。

作者简介: 孙天龙(1997—), 男, 江苏淮安人, 硕士。通信联系人: 盛扬(1985—), E-mail: shengyang@cczu.edu.cn

引用本文: 孙天龙, 胡超, 孙一新, 等. 合成温度对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 荧光性能及稳定性的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2024, 36(3): 10-17.

were still maintained, demonstrating good stability.

Key words: lead-free perovskite; copper-based perovskite; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$; fluorescence properties; stability

铅基卤化物钙钛矿材料由于制备工艺简便、成本低、荧光产率高、荧光发射峰易于调控等优点被广泛关注与研究^[1-4],尤其在激光器^[5]、太阳能电池^[6]、发光二极管^[7]、光电探测器^[8]以及生物荧光标记^[9]等领域成为极具研究与应用价值的新型荧光材料。然而铅基钙钛矿含有重金属有毒元素铅,在制备和使用过程中可能造成铅泄露,限制了它在各个领域的进一步发展与应用,因此发展无铅钙钛矿具有重要的环保价值。

近年来,无铅钙钛矿^[10-12]逐渐受到人们的关注。谢杰灵等^[13]采用配体辅助再沉淀法(LARP)成功合成了碱金属掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ 纳米晶体,增强了其荧光性能,可应用于荧光成像和药物释放载体等生物领域。ELSENETY 等^[14]合成了 $(\text{CH}_3)_3\text{S}_2\text{SnI}_{6-n}\text{Cl}_n$ 和 $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{SnI}_{6-n}\text{Br}_n$ ($n=1, 2$) 钙钛矿化合物,并作为空穴传输材料用于染料敏化太阳能电池。 CsCuCl_3 和 Cs_2CuCl_4 钙钛矿纳米晶代表了一类新型的无毒铜基钙钛矿材料。BAI 等^[15]采用基于低温蒸发重结晶方法合成了微米级的零维全无机 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿粉末,表现出较好的热稳定性,但在空气中保存 150 d 后光致发光量子产率(Φ)显著下降。ZHANG 等^[16]采用热注射法合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿也具有优异的热稳定性,在 550 °C 之前不会分解。由于较为优异的荧光性能和热稳定性, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿成为目前极具潜力的无铅钙钛矿材料。但目前不同合成方法所制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的结构与性能往往有很大差异。热注射法作为最常用的纳米晶合成方法,如何控制反应过程来合成具有高稳定性及高 Φ 值的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿值得深入研究。BOOKER 等^[17]通过控制表面配体中油酸与油胺的比例,获得了 Φ 最高 14% 的铜基钙钛矿颗粒。LIU 等^[18]进一步证明,反应过程中油胺的用量对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的光学性能具有显著的提高,当油胺从 1 mL 增加至 2 mL 时, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的 Φ 值从 5.6% 提高到了 69.1%,而荧光寿命从 77.8 μs 增加到 119.8 μs 。但不同于 II-VI 族量子点、氧化物纳米颗粒等纳米晶材料,钙钛矿纳米晶的合成反应生长极快,往往缺陷多。因此,了解热注射法过程中反应温度以及反应时间对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿结构与荧光性能的影响,有助于优化 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的合成工艺,提高 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的荧光性能和稳定性。

研究采用热注射法制备了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒^[19],通过改变反应温度和反应时间,制备了不同的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿产物。使用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)对材料的晶体结构进行了表征。进一步研究了不同条件下产物的光致发光(PL)、光致发光量子产率以及荧光寿命随时间的变化,研究了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的荧光性能和稳定性。研究结果表明,150 °C 下反应是热注射法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒的最佳反应条件,其 Φ 值可达到 43.5%,荧光寿命约为 95 μs 。不同反应温度所制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒在空气中保存 1 个月后仍保持了原有的晶体结构及良好的荧光性质,表明热注射法在合成结构与荧光性能稳定的无铅钙钛矿材料中具有良好前景。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳酸铯(Cs_2CO_3 , 99.99%)、氯化亚铜(CuCl , >99.95%)、油胺(OLA, 80%~90%)采购于上海阿拉丁生化科技有限公司;1-十八烯(ODE, 90%)购于上海麦克林生化科技有限公司;油酸(OA, 化学纯)购于上海凌峰化学试剂有限公司。所有药品试剂均直接使用。

1.2 油酸铯的合成

将 0.324 g Cs_2CO_3 , 10 mL ODE 和 2 mL OA 一起加入到 50 mL 的三颈烧瓶中, 在真空干燥箱中真空加热至 120 °C, 并在 120 °C 下保持 30 min, 然后取出, 在 N_2 保护下, 油浴锅 100 °C 持续加热备用, 全程保持搅拌。

1.3 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的合成

将 4 mmol CuCl , 20 mL ODE, 2 mL OA 和 2 mL OLA 一起加入到 50 mL 的三颈烧瓶中, 然后在 N_2 保护下加热至 120 °C 并保持 30 min, 当 CuCl 完全溶解后, 加热至目标温度 (150, 170, 200 °C)。随后快速注入 12 mL 油酸铯溶液, 保温一定时间后 (10 s, 30 s, 1~6 min, 间隔为 1 min) 后用冰水浴冷却至室温。将冷却得到的溶液以 9 000 r/min 的转速离心 7 min, 离心后倒掉上清液, 将沉淀分散于正己烷后以 7 000 r/min 的转速离心 5 min 反复洗涤数次。最后产物置于真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h。

1.4 材料表征

XRD 测量使用日本理学 Smartlab 9 X 射线衍射仪。扫描角度 10°~60°, 扫描速度 4 (°) /min。SEM 测量使用 Nova Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜进行扫描, 产物的元素定量分析及元素分布使用配套的 X 射线能量色散谱仪 (EDS)。粒径测量使用激光粒度仪 Malvern ZEN3600, 测量范围为 0.6~6 000 nm, 温度为室温, 溶剂为环己烷。

光致发光荧光光谱使用爱丁堡-稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000 进行测量。稳态光谱测试使用 450 W 氙灯作为激发光源, 激发波长 310 nm。瞬态光谱使用纳秒闪光灯测量荧光寿命, 范围为 10~1×10¹⁰ ns, 所测得结果使用式 (1) 拟合

$$I(t) = Ie^{-\frac{t}{\tau}} + b \quad (1)$$

式中: τ 为荧光寿命, ns; b 是仪器噪声引起的背景强度, ns; t 为系数。

2 结果与讨论

2.1 结构表征与分析

采用热注射法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒, 首先研究了在不同反应温度注入油酸铯对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 物相的影响。图 1 分别为 150, 170, 200 °C 下所制备的钙钛矿的 XRD 衍射谱。从图 1 中可以观察到 3 种不同的反应温度下所制备的钙钛矿在 28.89°, 30.81° 处都有明显的 X 射线衍射峰, 分别属于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的 (022) 和 (420) 晶面 (PDF # 04-019-9644)^[20]。XRD 结果表明反应温度对产物的晶相无明显影响。

为了考察反应时间对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒形貌的影响, 实验选取反应温度为 150 °C 的合成工艺, 将反应时间延长至 6 min, 并用冰水浴快速冷却。图 2 展示了不同反应时间所制备的产物的 SEM

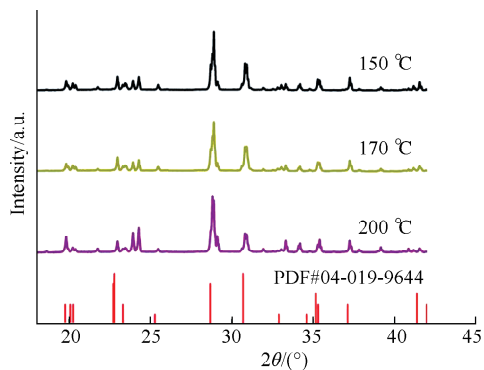


图 1 不同反应温度下制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ prepared at different reaction temperatures

图。由图 2 可知,随着反应时间从 10 s 增加至 6 min,所得产物的形状、平均粒径及尺寸分布等形貌特征并没有明显的变化,表明采用热注射法制备 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒时,Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒在极短的时间内就已经完成从形核到长大的过程,并在极短的时间内将反应前体消耗殆尽,反应立即终止。

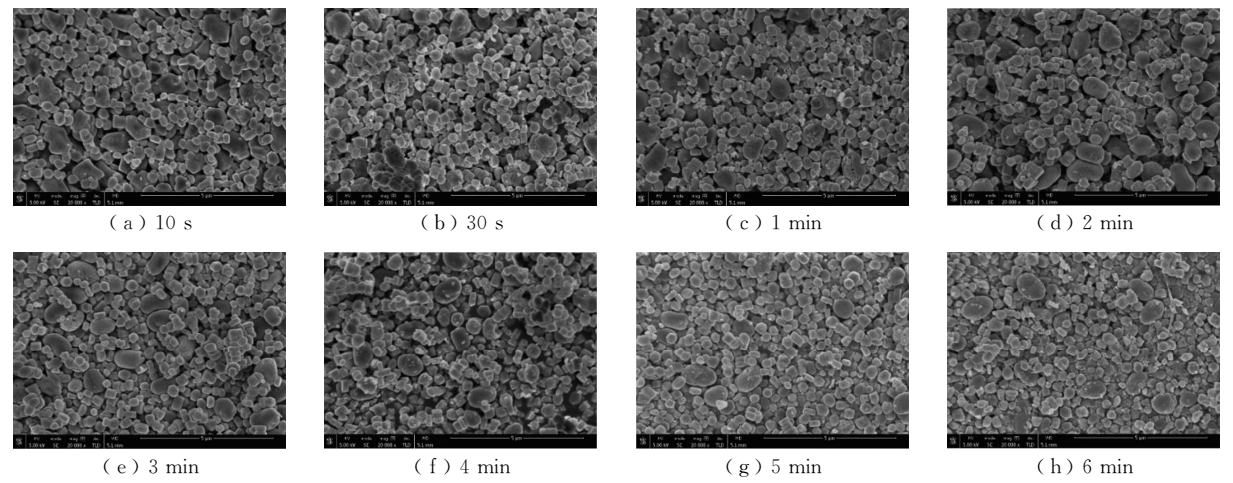


图 2 150 °C 时不同合成时间制备的 Cs₃Cu₂Cl₅ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Cs₃Cu₂Cl₅ prepared at 150 °C

图 3 为不同温度合成的钙钛矿颗粒的 SEM 图和元素分析。不同反应温度对 Cs₃Cu₂Cl₅ 微观形貌的影响,SEM 图像如图 3 (a) ~图 3 (c) 所示。不同反应温度 150, 170, 200 °C 所合成的 Cs₃Cu₂Cl₅

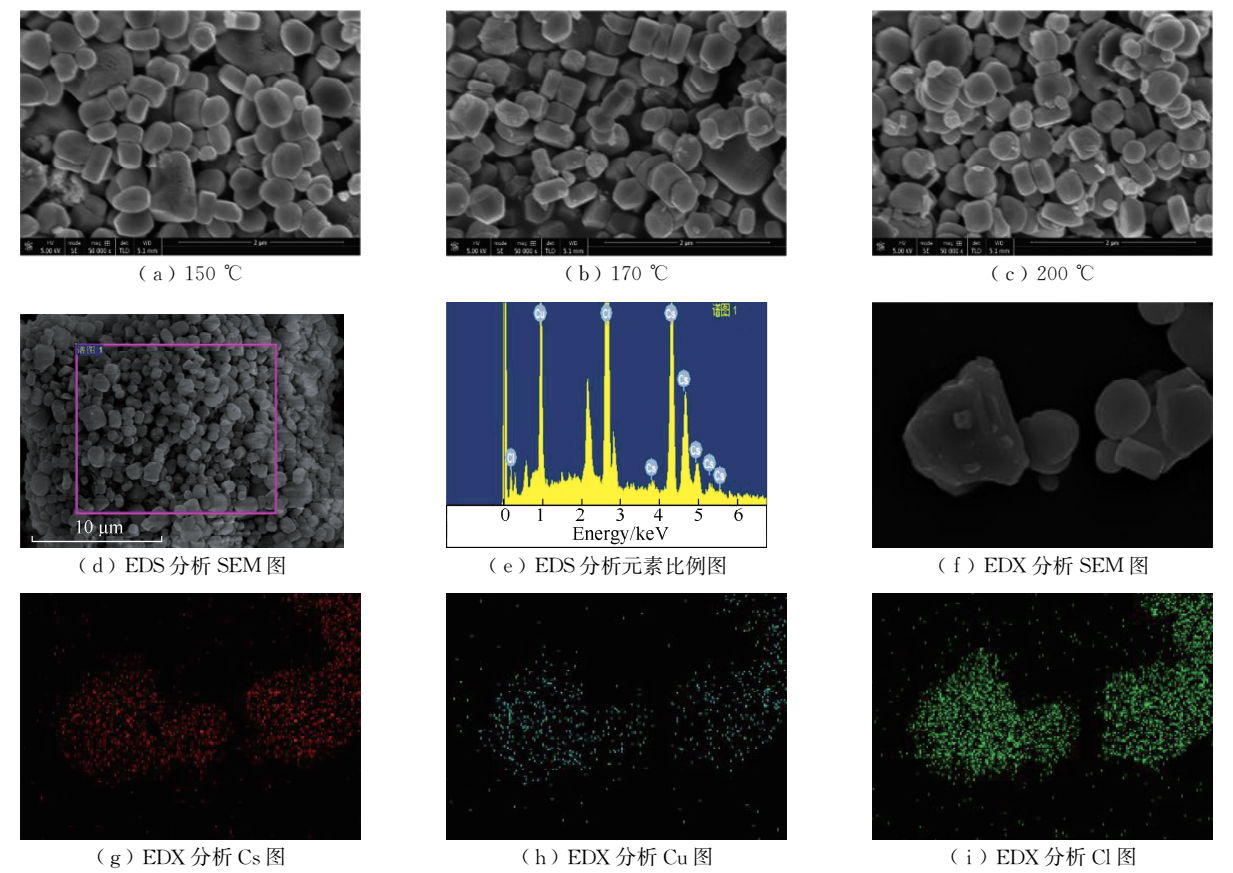


图 3 不同温度合成的钙钛矿颗粒的 SEM 图和元素分析

Fig.3 SEM images and elemental analysis of perovskite particles synthesized at different temperatures

颗粒的形貌和平均粒径均相近, 分别为 (361 ± 80) , (358 ± 60) , (377 ± 85) nm。结果表明, 提高反应温度不能调控钙钛矿颗粒的粒径, 推测是注入油酸铯后反应前体迅速消耗导致的, 因此当反应温度提高时, 钙钛矿的快速生长导致溶液中没有足够浓度的反应前体。其中, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下样品的能量色散光谱如图 3 (d) ~图 3 (i) 所示, 测得 Cs, Cu, Cl 的平均原子比为 $0.14 : 0.11 : 0.26$, 与 Cs, Cu, Cl 的平均原子比 $3 : 2 : 5$ 的理论值结果一致。且通过元素分布扫描图 (图 3 (g) ~图 3 (i)) 可以看出, Cs, Cu, Cl 这 3 种元素均匀分布, 表明成功合成了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 颗粒。

2.2 荧光性能表征与分析

如图 4 (a) 所示, 在日光下, 反应温度为 150 , 170 , $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 产物依次为白色、深紫色、淡紫色。在 254 nm 的紫外灯激发下, 都显示明显的绿色荧光。荧光光谱表征如图 4 (b)~图 4 (c) 所示, 激发谱中观察到 $260 \sim 320\text{ nm}$ 存在较宽的吸收峰。如图 4 (b) 所示, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒的激发峰在 310 nm 左右。因此, 在荧光光谱表征中采用 310 nm 激发, 所得荧光发射峰在 526 nm , 且发射谱较宽, 表现出较大的斯托克斯位移 (215 nm)。较大的斯托克斯位移表明所合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒的荧光发射不是简单的直接带隙复合, 很可能是自陷激子复合发光^[21]。进一步表征了不同温度所制备产物的 Φ 值, 所用激发波长均为 310 nm 。结果表明, 随着反应温度的提高, 产物的 Φ 值从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 32.8% 下降至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 14% , 可能是因为较高的反应温度下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 快速生长, 产生了更多的内部晶格缺陷, 并且反应 10 s 即用冰水浴冷却至室温, 没有足够时间通过扩散消除晶格缺陷, 因此 Φ 值明显下降。

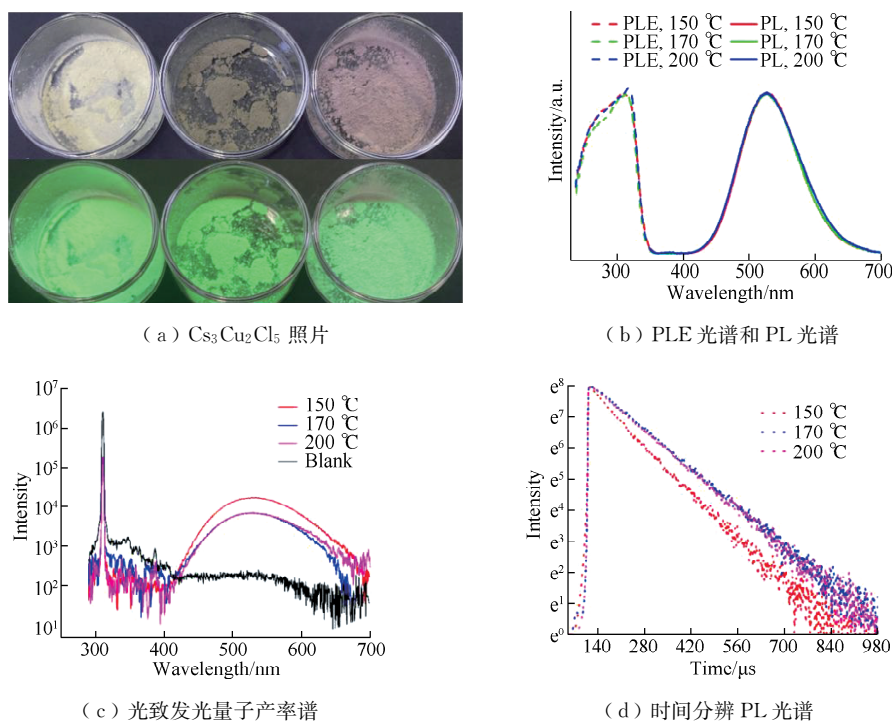


图 4 不同温度制备的钙钛矿颗粒的照片和 3 种基本荧光光谱

Fig.4 Photos and 3 types of fluorescence spectra of synthesized perovskite particles

为了获得更加细致的光物理特性, 对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 粉末的时间分辨 PL 衰减进行表征, 如图 4 (d) 所示。所有样品均表现出宽发射峰、大斯托克斯位移和单指数荧光衰减特性, 表明所合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒的发光机制为自陷激子复合发光, 荧光发射为单一发光机制。不同温度所合成

的样品的时间分辨 PL 衰减曲线均由单指数衰减函数拟合

$$A(t)=A\times e^{(-t/\tau)}$$

(2)

辐射衰减率 Γ_r 和非辐射衰减率 Γ_{n-r} 可通过式 (3) 和式 (4) 计算得到

$$\Gamma_r=\frac{\Phi}{\tau_{ave}}$$

(3)

$$\Gamma_{n-r}=\frac{1-\Phi}{\tau_{ave}}$$

(4)

式中 τ_{ave} 为荧光寿命均值。

表 1 详细列出了不同反应温度下 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒的 Φ 值、荧光寿命以及辐射衰减率等参数。随着反应温度的提高, Cs₃Cu₂Cl₅ 粉末的荧光寿命从 90 μ s 增加到 110 μ s, 与 Φ 值呈现相反的变化规律。所得产物的辐射衰减率显著降低, 表明荧光发射过程受到内部缺陷抑制。实验的 3 种反应温度下, 150 $^{\circ}$ C 时合成的 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒具有最高的 Φ 值, 最短的荧光寿命和最高的辐射衰减率。

表 1 不同反应温度下 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒的参数

Table 1 Parameters of Cs₃Cu₂Cl₅ perovskite particles at different reaction temperatures

温度/ $^{\circ}$ C	$\Phi/\%$	A	τ/μ s	τ_{ave}/μ s	$\Gamma_r/(m\cdot s^{-1})$	$\Gamma_{n-r}/(m\cdot s^{-1})$
150	32.80	12 365.438 0	81.293 8	81.293 8	0.403 1	0.596 9
170	12.86	2 032.413 2	107.838 5	107.838 5	0.116 5	0.810 8
200	13.77	3 146.234 9	109.606 5	109.606 5	0.125 6	0.785 9

2.3 环境稳定性

为了了解所制备的 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒在空气中的环境稳定性, 3 种反应温度下合成的产物在室温和空气环境下存放 1 个月后再次测试了 XRD, 如图 5 所示。由图 5 可知, 所有样品的 XRD 衍射峰没有发生明显变化, 表明热注射法合成的 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒在空气中具有良好的结构稳定性。

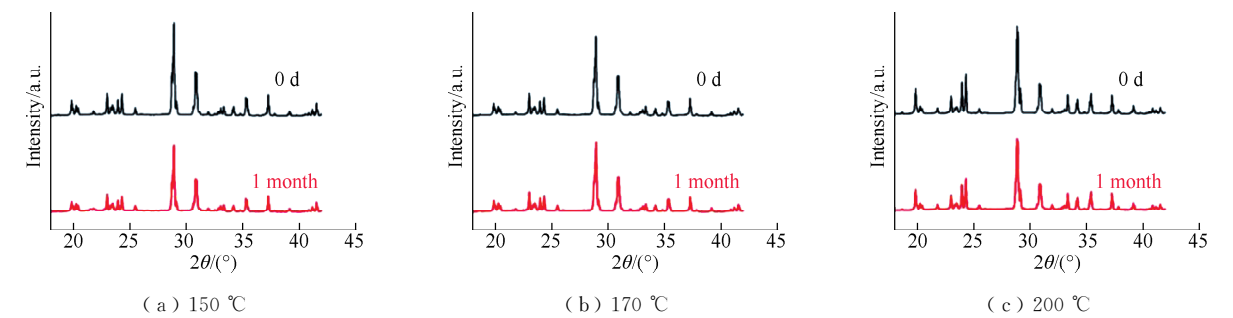


图 5 不同反应温度合成的钙钛矿产物的 XRD 对比

Fig.5 XRD comparison of perovskite products synthesized at different reaction temperatures

除了结构稳定性, 进一步表征了 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒的 PL 光谱、 Φ 值和荧光寿命在 1 个月内随时间的变化。如图 6 (a) ~图 6 (c) 所示, 当反应温度为 150, 200 $^{\circ}$ C 时, Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒的 PL 强度在 30 d 后与初始强度相比略有下降, 约为初始强度的 80%。当反应温度为 170 $^{\circ}$ C 时, 所得产物的 PL 强度在 30 d 后反而提高约 30%。总体而言, 不同温度所合成的 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒在 30 d 内保持了良好的 PL 稳定性。为了排除制样误差导致的 PL 强度变化, 进一步测量对比了不同温度合成的 Cs₃Cu₂Cl₅ 钙钛矿颗粒的 Φ 值和荧光寿命随时间的变化。图 6 (d) ~图 6 (i) 展示了不同温度合成的钙钛矿颗粒的 Φ 值和荧光寿命的稳定性变化。结果表明, 其 Φ 值相比于初始状态均有所

上升, 而荧光寿命略有下降, 说明辐射衰减率增加, 非辐射衰减率下降, 这可能是由于空气中微量水分子对 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 表面缺陷态的钝化作用, 从而抑制了非辐射复合^[22-23]。由此可知, 热注射法合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒在空气中不仅具有良好的荧光稳定性, 并且随着时间推移发生表面钝化增强荧光性能。

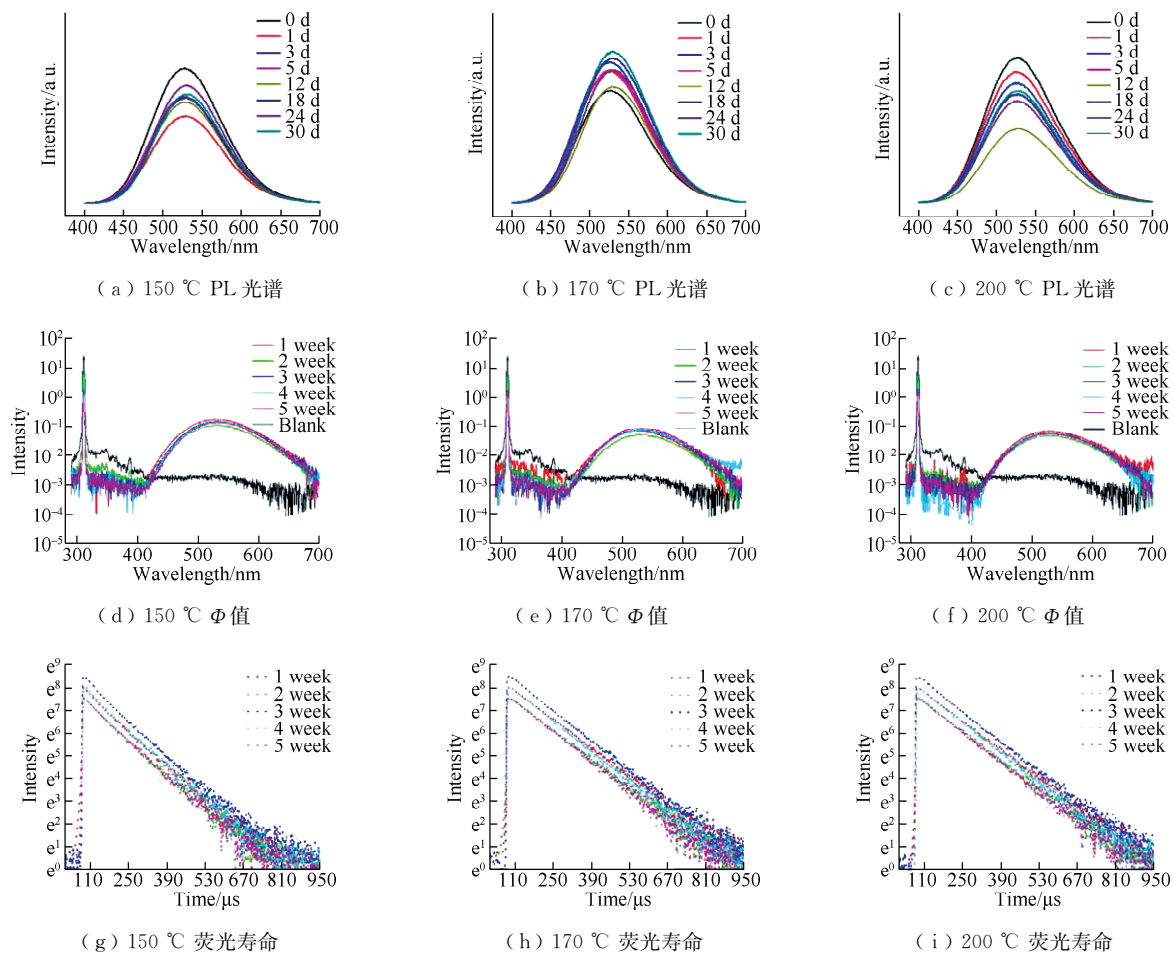


图 6 不同温度合成的钙钛矿颗粒的 3 种基本荧光光谱随时间变化图

Fig.6 Measurements of 3 types of fluorescence spectra of perovskite particles at different time

3 结 论

采用热注射法成功合成了立方相的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒, 其平均粒径约为 365 nm。在此基础上研究了不同反应温度条件下 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的结构与荧光性能。随着反应温度的升高, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿的荧光寿命也随着之增加, 但 Φ 值发生下降, 表明辐射复合受到内部缺陷抑制。在空气环境中保存 1 个月, 所有样品的晶体结构无明显变化, 并且 Φ 值均有所增加。研究结果表明热注射法所合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒在日常环境下具备良好的结构与荧光稳定性, 其中在 150 °C 合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿颗粒具有最高的 Φ 值, 约为 43.5%。因此, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 钙钛矿是一种具有良好应用前景的无铅钙钛矿材料。

参考文献:

- [1] 曾海波, 董宇辉. 钙钛矿量子点: 机遇与挑战[J]. 发光学报, 2020, 41(8): 940-944.

- [2] WANG C H, DAI G, WANG J H, et al. Low-threshold blue quasi-2D perovskite laser through domain distribution control[J]. Nano Letters, 2022, 22(3): 1338-1344.
- [3] HUANG D, BO J, ZHENG R H, et al. Luminescence and stability enhancement of CsPbBr_3 perovskite quantum dots through surface sacrificial coating[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(16): 2100474.
- [4] 吕伟, 房香, 董旭, 等. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多晶薄膜的铁电光伏性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(2): 20-23.
- [5] HU Z P, LIU Z Z, ZHAN Z J, et al. Advances in metal halide perovskite lasers: synthetic strategies, morphology control, and lasing emission[J]. Advanced Photonics, 2021, 3(3): 034002.
- [6] DUAN Y Y, ZHAO G, LIU X T, et al. Highly efficient and stable inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cells *via* vacuum co-evaporation[J]. Applied Surface Science, 2021, 562: 150153.
- [7] CHEN J W, XIANG H Y, WANG J, et al. Perovskite white light emitting diodes: progress, challenges, and opportunities[J]. ACS Nano, 2021, 15(11): 17150-17174.
- [8] 杨洁, 皮明雨, 张丁可, 等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(6): 755-773.
- [9] DONG Y H, TANG X Q, ZHANG Z W, et al. Perovskite nanocrystal fluorescence-linked immunosorbent assay methodology for sensitive point-of-care biological test[J]. Matter, 2020, 3(1): 273-286.
- [10] YANG F, WANG A C, YUE S, et al. Lead-free perovskites: growth, properties, and applications[J]. Science China Materials, 2021, 64(12): 2889-2914.
- [11] WEI H Y, QIU P, LI Y, et al. Challenges and strategies of all-inorganic lead-free halide perovskite solar cells[J]. Ceramics International, 2022, 48(5): 5876-5891.
- [12] WANG M H, WANG W, MA B, et al. Lead-free perovskite materials for solar cells[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 62.
- [13] 谢杰灵. 无铅钙钛矿纳米晶体及其复合材料的制备和性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [14] ELSENETY M M, ANTONIADOU M, KALTZOGLU A, et al. Synthesis, characterization of $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{SnI}_{6-n}\text{Cl}_n$ and $((\text{CH}_3)_3\text{S})_2\text{SnI}_{6-n}\text{Br}_n$ ($n=1, 2$) perovskites and use in dye-sensitized solar cells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 239: 122310.
- [15] BAI W H, SHI S C, LIN T Y, et al. Near-unity cyan-green emitting lead-free all-inorganic cesium copper chloride phosphors for full-spectrum white light-emitting diodes[J]. Advanced Photonics Research, 2021, 2(3): 2000158.
- [16] 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 Reviews, 2020, 14(5): e2000027.
- [17] BOOKER E P, GRIFFITHS J T, EYRE L, et al. Synthesis, characterization, and morphological control of Cs_2CuCl_4 nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(27): 16951-16956.
- [18] LIU C J, WANG L X, FANG F, et al. Energy down-conversion $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ nanocrystals for boosting the efficiency of UV photodetector[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 682833.
- [19] 王新军, 杨勇, 胡鹏, 等. 热注入法制备的铌掺杂蓝光钙钛矿量子点[J]. 固体电子学研究进展, 2021, 41(4): 274-278, 312.
- [20] 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]. Chemistry of Materials, 2020, 32(13): 5515-5524.
- [21] JUN T, SIM K, LIMURA S, et al. Lead-free highly efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D electronic structure[J]. Advanced Materials, 2018, 30(43): 1804547.
- [22] LIU C J, WANG L X, FANG F, et al. Energy down-conversion $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ nanocrystals for boosting the efficiency of UV photodetector[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 682833.
- [23] MA D Y, LI W L, CHEN X J, et al. An effective strategy of combining surface passivation and secondary grain growth for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. Small, 2021, 17(25): e2100678.

(责任编辑:李艳,李静)