

Na掺杂CsCuCl₃单晶的制备及其光学性能研究

汪慧, 李荣, 夏悦, 戢威, 雷丙龙, K. P. Homewood, 高云*

湖北大学材料与工程学院, 湖北 武汉

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2021年1月18日; 录用日期: 2021年2月10日; 发布日期: 2021年2月25日

摘要

CsCuCl₃钙钛矿以其环境友好、稳定性高等特点备受科研工作者的关注,但由于其强激子-声子耦合诱导的本征自陷和表面缺陷主要控制电荷载流子的陷获过程,大大降低了它的光致发光量子效率,以致无法检测到光致发光信号,限制了对其光学性能的研究。为解决这个问题,本文在制备样品的过程中,引入Na元素来钝化内部和表面缺陷,采用降温结晶法成功制备了Na掺杂的CsCuCl₃单晶,并对晶体结构、发光及光热性能和环境稳定性进行表征,这为设计具有良好光学性能的低铅钙钛矿光电器件提供了参考。

关键词

单晶, 铜基钙钛矿, 钠掺杂, 光致发光

Preparation and Optical Properties of Na-Doped CsCuCl₃ Single Crystals

Hui Wang, Rong Li, Yue Xia, Wei Ji, Binglong Lei, K. P. Homewood, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: *gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Jan. 18th, 2021; accepted: Feb. 10th, 2021; published: Feb. 25th, 2021

Abstract

CsCuCl₃ perovskite has attracted much attention due to its environmental friendliness and high stability. However, since the trapping process of charge carriers is mainly controlled by intrinsic traps and surface defects induced by strong exciton-phonon coupling and thus the photolumines-

*通讯作者。

文章引用: 汪慧, 李荣, 夏悦, 戢威, 雷丙龙, K. P. Homewood, 高云. Na 掺杂 CsCuCl₃ 单晶的制备及其光学性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(2): 126-134. DOI: 10.12677/ms.2021.112017

cence quantum efficiency are greatly reduced, the photoluminescence signal cannot be detected and the research on its optical properties is limited. To solve this problem, Na element was introduced to passivate internal and surface defects during the sample preparation process. The Na doped CsCuCl_3 single crystal was successfully prepared by cooling crystallization method, with the crystal structure, luminescence, photothermal performance and environmental stability being characterized. This work provides a reference for the design of lead-free perovskite optoelectronic devices with good optical properties.

Keywords

Single Crystal, Cu-based Perovskite, Sodium Doping, Photoluminescence

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 2012 年首次报道固态太阳能电池以来, 有机 - 无机混合卤化铅钙钛矿因其优异的光电性能, 如合适的带隙、长的空穴 - 电子扩散长度和高载流子迁移率等, 已成为低成本高性能光伏器件最有前途的核心光吸收材料, 并迅速引起科研工作者的关注[1] [2]。其中, 铅基钙钛矿太阳能电池的发展最为迅速, 在短短的十一年时间内, 其光电转化效率由最初 Miyasaka 等人报道的 3.8% 飙升到如今的 25.2%, 未来目标将要达到 30%, 这完全可以与商业硅基太阳能电池相媲美[3] [4] [5]。尽管有机 - 无机混合卤化铅钙钛矿极具吸引力, 但它们也面临一系列重要的挑战: 1) 长期暴露在光、湿度或高温下缺乏稳定性, 大大缩短了器件的使用寿命[6] [7]; 2) 铅元素的内在毒性及其在生态系统中的生物累积性, 限制了其商业化应用与发展[8] [9] [10] [11]。这些问题使得寻找具有类似光电特性、稳定且环境友好型的金属卤化物钙钛矿材料来替代铅基钙钛矿成为研究的热点。

无铅钙钛矿的首次报道是通过在钙钛矿结构中使用 Sn^{2+} 来取代 Pb^{2+} 实现的[12] [13]。2016 年 Jellicoe 等人报道了 CsSnX_3 (X: Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶的合成和光学性质[12], 然而, 由于 Sn^{2+} 具有高能量的 5s 轨道, 容易氧化成 Sn^{4+} , 因此在环境条件下稳定性极低, 电荷输运性能较差[14], 这个问题严重影响了器件的耐用性和再现性。为了克服这些材料性能差的问题, 需要采用严格的加工环境和封装技术, 大大增加了生产成本, 因此急需寻找新的二价金属离子来取代铅。如今, 用高性价比、环境友好、低毒性和地球上含量丰富的元素(如过渡金属)来替代钙钛矿结构中的铅是改善钙钛矿器件稳定性和环境友好性的重要战略路径。近年来, 许多研究人员开发了用过渡金属(例如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+})替代的无铅金属卤化物钙钛矿材料。然而, 目前关于卤化铜盐钙钛矿材料的光学研究很少[15] [16]。事实上, 这主要是因为激子俘获后的非辐射复合是主要的载流子弛豫途径, 导致低光致发光量子效率, 以致无法检测其光致发光信号, 限制了对其光学性能的研究[17]。

前期的研究表明, 探究卤化铜钙钛矿材料的光学特性对其进一步在光电器件上的应用至关重要。本研究通过降温结晶法制备出 Na 掺杂 CsCuCl_3 钙钛矿单晶, 并对晶体的结构、光学和环境稳定性进行了表征。结果表明, Na^+ 的引入钝化了晶体内部和表面陷阱, 并将自陷激子从“暗”(非辐射)调至“亮”(辐射), 从而使材料呈现较强的光致发光峰和超长的辐射寿命, 单晶材料还显示出吸引人的吸收特性, 可扩展至近红外范围, 并具有适当的带隙。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与药品规格

本实验所用试剂与药品规格见表 1，所有试剂与药品直接购买后未经二次提纯，整个试验过程均在室温大气环境中进行。

Table 1. Reagents and their specifications involved in the work

表 1. 实验药品及规格

药品	纯度	公司
氯化铜, 二水($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	上海阿拉丁生化科技有限公司
氯化铯(CsCl)	99.99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
氯化钠(NaCl)	99.99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
盐酸(HCl)	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司

2.2. 单晶的制备

单晶的具体制备流程如图 1 所示，具体实验过程如下：

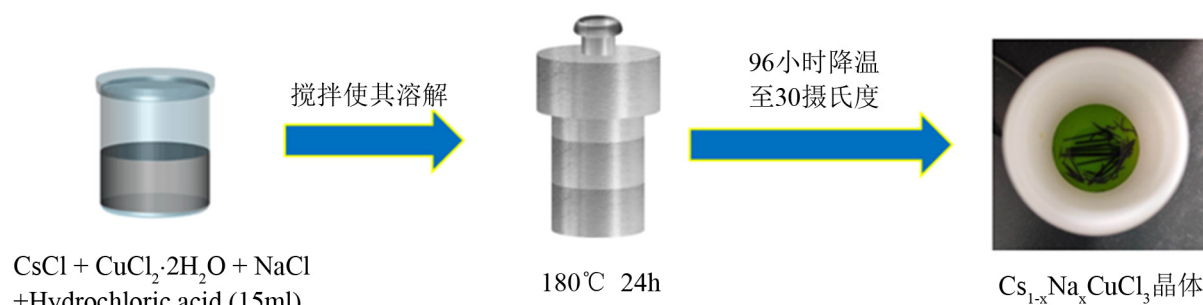


Figure 1. Preparation process diagram of single crystal

图 1. 完整的单晶制备过程图

- 1) 在 50 mL 烧杯中加入 15 mL 盐酸(盐酸浓度 12 M)，再向其中依次加入 CsCl (2 mmol)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.85 mmol)和 NaCl (1 mmol)，用保鲜膜封住烧杯；
- 2) 将装有以上物质的烧杯，放在热台上加热并搅拌 20 分钟，使其充分溶解，然后将烧杯中的溶液转移到 50 mL 反应釜中；
- 3) 将反应釜放入烘箱中，10 小时升温到 180°C，然后在 180°C 下持续反应 24 小时，然后在 4 天内降温至 30°C，以促进晶体的生长；
- 4) 从烘箱中取出反应釜，去除上层清液，然后用无水乙醇多次清洗晶体，直至洗涤液为无色透明；
- 5) 将已合成的晶体，在 60°C 的真空条件下干燥 3 小时，然后取出做下一步的测试与表征。

2.3. 单晶的测试与表征

单晶测试与表征所用到的仪器见表 2，使用场发射扫描电镜和 X 射线能谱确定单晶的表面形貌及元素组成；使用 X-射线衍射仪测试单晶的晶体结构，确定晶相；使用紫外 - 可见 - 近红外分光光度计进行样品的光吸收测试；使用稳/瞬态荧光光谱仪进行稳态光致发光光谱和瞬态寿命测试；使用热重分析仪进

行单晶的热稳定性分析。

Table 2. Test instrument specifications and models

表 2. 测试仪器规格与型号

仪器名称	仪器型号	测试内容
场发射扫描电子显微镜	JSM7100F	样品形貌与元素分析
X 射线衍射仪	D8 Advance	X 射线衍射图谱
紫外可见分光光度计	UV-3600	紫外可见吸收光谱
稳/瞬态荧光光谱仪	Fluo Time300	荧光发射光谱和寿命
X 射线光电子能谱	Escalab 250Xi	UPS 和 XPS 分析
热重分析仪	Mettler Toledo TGA1	热分解曲线

3. 实验结果与讨论

与之前 Cui 等人报道的使用缓慢蒸发法来制备 CsCuCl_3 单晶不同[18], 我们使用降温结晶法成功的合成了 Na 掺杂 CsCuCl_3 单晶样品。具体的晶体合成过程包括两个阶段, 首先, 通过在 CsCuCl_3 前驱体溶液中引入适量的氯化钠, 并将反应物加热到 180°C 使其完全溶解并达到饱和; 然后再通过缓慢降温冷却前驱体, 随着溶解度的降低, 晶核形成并生长。其中冷却速度必须精确控制在 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下, 否则会在反应釜底部形成大量碎晶。图 2(a)展示了合成的黑色柱状 $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ 单晶, 其最大尺寸可达到 17 mm , 如图 2(b)所示。从图 2(c)的扫描电子显微镜图可以看出, Na 掺杂 CsCuCl_3 单晶的截面成六边形, 且晶体沿 c 轴成双螺旋生长状态, 这与文献曾报道的氯化铜盐钙钛矿的双链 DNA 生长模型相一致[18]。图 2(d)是钙钛矿单晶材料的 EDS 图谱, 表 3 列出了使用降温结晶法制备的 $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ 单晶的元素定量分析结果。结果表明, Na 成功地掺杂进入 CsCuCl_3 晶体中。尽管实验前驱体中 Na/Cs 原子比为 $1/2$, 但得到的单晶产物中 Na/Cs 原子比为 $3/25$, 最终确定 x 的值为 0.11 , 对应的单晶样品为 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 。这一结果表明, Na 离子在晶体中取代 Cs 离子的固溶度较低, 这主要是由于 Na 离子半径为 0.102 nm , Cs 离子半径为 0.167 nm , 离子半径差达到 38.9% , 限制了 Na 在晶体中的固溶度。

为了进一步探究降温结晶法制备的 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的结构, 对其进行了粉末和单晶 XRD 测试, 通过单晶衍射结果构建晶体计算出的衍射图和将晶体研磨成粉末测试的衍射图以及 CsCuCl_3 的衍射标准卡如图 3 所示。位于 20.38° 、 24.75° 、 32.23° 、 41.61° 出现的强的衍射峰分别对应于截面成六边形 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的(103)、(110)、(203)、(206)晶面, 这与场发射扫描电子显微镜观察到的六方截面相一致。降温结晶法制备的 Na 掺杂 CsCuCl_3 单晶的粉末衍射图谱与计算所得的衍射图谱以及 CsCuCl_3 标准图谱完全一致, 没有出现其他新的衍射峰, 进一步说明 Na 离子掺杂到晶格中。此外, Na 离子的引入, XRD 峰在峰位上几乎没有偏移, 可能是因为钠的有限固溶度的结果。

Table 3. STEM-EDS 测试中 $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ 单晶各元素的相对摩尔比

表 3. 扫描电镜 EDS 能谱分析样品的元素含量

元素	原子百分比(%)	偏差(%)
Cs	19.93	3.47
Na	2.45	0.23
Cu	20.12	1.87
Cl	57.50	3.09

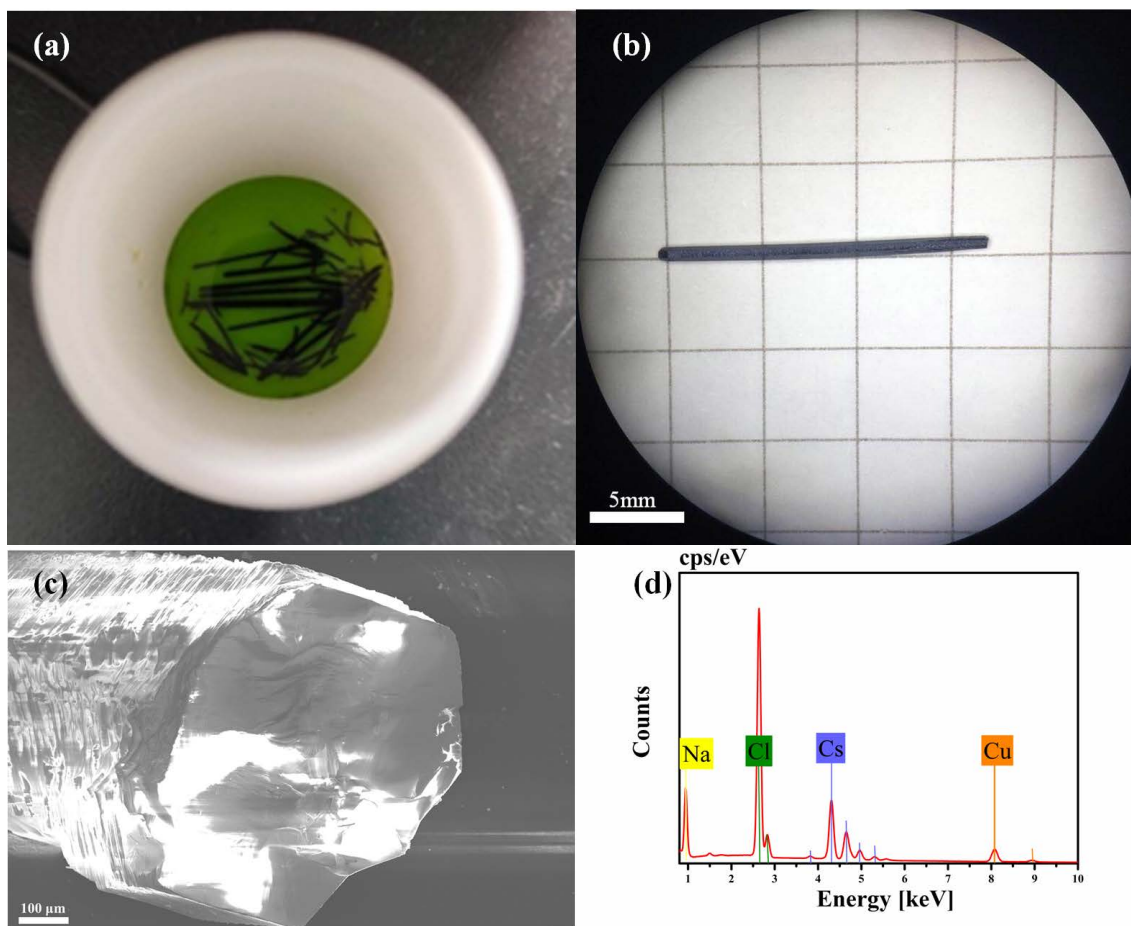


Figure 2. (a) (b) Pictures of $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ single crystals; (c) SEM picture of $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ single crystals; (d) EDS spectrum of $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ single crystals

图 2. (a) (b) $\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuCl}_3$ 单晶图片; (c) SEM 图片; (d) EDS 图谱

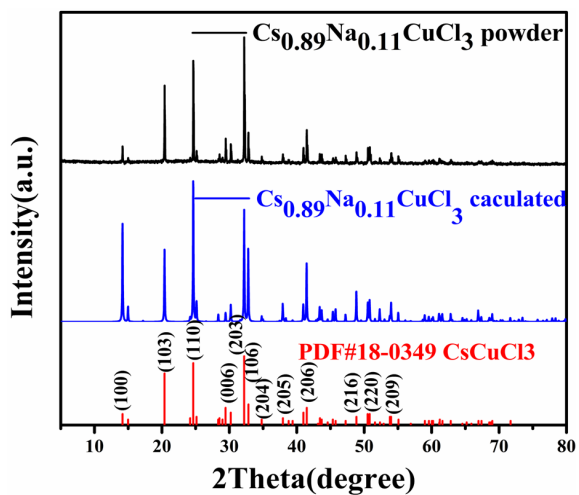


Figure 3. Experimental and simulated X-ray diffraction pattern of prepared $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ single crystal, and the PDF card of CsCuCl_3

图 3. $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 的单晶的实验、模拟 XRD 图谱以及 CsCuCl_3 的 PDF 标准 XRD 图谱

CsCuCl₃单晶和 Na 掺杂的 Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃单晶的紫外 - 可见 - 红外吸收光谱图显示于图 4(a)。纯样品和掺杂样品吸收光谱均从 464 nm 快速下降, 从 657 nm 快速上升。此外, 单晶在红外区域有明显的光吸收, 其带边位于 2600 nm, 近红外区的吸收可能来自铜盐的 Jahn-Teller 效应。图 4(b)是通过采用 Tauc plot 方法来确定单晶材料的光学带隙。从图中可以看到, 600 nm 附近开始的光吸收明显增强, 对应于 2.12eV 的直接带隙带边吸收, 而红外部分的 0.9 eV 的光吸收对应于深能级缺陷吸收。对比纯的 CsCuCl₃ 晶体吸收曲线, Na 掺杂的单晶样品的带边吸收增强, 缺陷吸收相应降低, 说明 Na 离子掺杂有利于降低缺陷密度, 提高带边光吸收性能。为了表征近红外强光吸收的光热性能, 将 Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ 和低于能隙无明显近红外光吸收的禁带宽度为 2.83 eV 的 Cs₂AgInCl₆ 及禁带宽度为 1.9eV 的 Cs₃Bi₂I₉ 单晶样品同时在模拟太阳光下同时进行光照, 记录不同光照时间下的温度变化, 如表 4 所示, 红外热相机拍摄的光照条件下的三种晶体的温度分布图片如图 4(c)所示。Cs₂AgInCl₆ 单晶以及 Cs₃Bi₂I₉ 单晶温度变化基本相似, 达到热平衡稳定时比光照周围环境温度仅高出 4°C~5°C, 而 Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ 单晶在相同光照时间下, 温度升高达到 15°C, 说明 Cu 基钙钛矿具有极为优良的光热性能, 这与其红外部分的宽谱吸收直接相关。

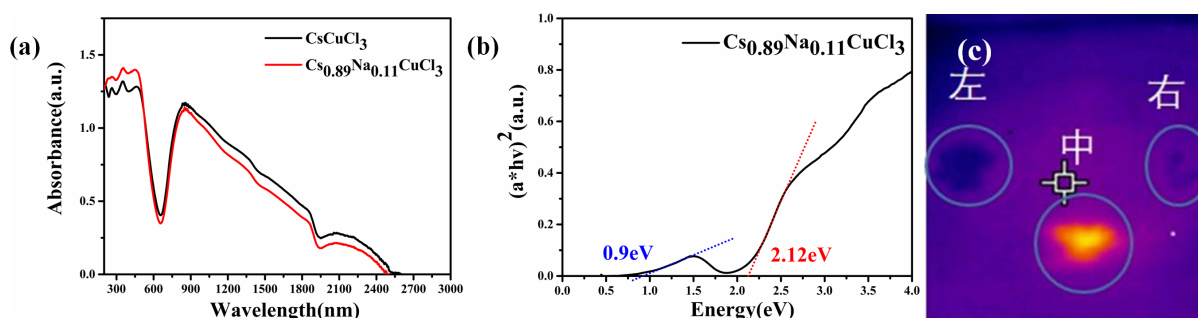


Figure 4. (a) UV-vis absorption spectra of Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ single crystals and CsCuCl₃; (b) Tauc plot of UV-Vis absorption data of Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃; (c) Infrared thermal phase temperature distribution of Cs₂AgInCl₆ (left), Cs₃Bi₂I₉ (right) and Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ (middle) single crystals under light

图 4. (a) Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ 和 CsCuCl₃ 单晶的紫外吸收光谱; (b) Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ 单晶的禁带宽度谱图; (c) Cs₂AgInCl₆ (左)、Cs₃Bi₂I₉ (右)和 Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ (中)单晶在光照下的红外热相温度分布图

Table 4. Temperature variation of single crystal samples under different illumination time

表 4. 单晶样品在不同光照时间下的温度变化

光照时间	环境温度	Cs ₂ AgInCl ₆ 晶体	Cs ₃ Bi ₂ I ₉ 晶体	Cs _{0.89} Na _{0.11} CuCl ₃ 晶体
0 min	17°C	17°C	17.1°C	17°C
1 min	26.5°C	31.1°C	32°C	35.1°C
5 min	26.6°C	33.2°C	32.7°C	41.7°C
10 min	27°C	31.3°C	32.3°C	42°C
15 min	27.5°C	31.9°C	32.9°C	42.7°C
30 min	28.2°C	32.1°C	32.4°C	43.2°C

由于卤化铜盐钙钛矿在 c 轴上呈双链螺旋生长[18], 晶体表面具有非常多的缺陷, 导致强激子 - 声子耦合诱导的本征自陷和表面缺陷控制电荷载流子陷获过程[19], 大大降低了辐射复合, 进而使得卤化铜盐钙钛矿具有非常弱的光致发光信号, 以致无法获取其稳态荧光光谱和时间分辨图谱, 从而限制了对卤化铜盐钙钛矿的光学研究及应用[20]。在这里, 使用 375 nm 的激光光源去激发样品, 在纯的 CsCuCl₃ 晶体中, 同样没有得到光致发光性能。然而, 通过引入 Na 离子以降低缺陷, 样品 Cs_{0.89}Na_{0.11}CuCl₃ 具有明显

的荧光发光,如图 5(a)所示。其荧光光谱近似为高斯分布,发光中心波长位于 610 nm,半高宽为 125 nm,与光吸收图谱中 600 nm 处的带边吸收相一致,说明该荧光来源于带边发射。由荧光光谱图所转化的 CIE 图如图 5(c)所示,其色坐标为(0.53, 0.45),表明 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶是一种橙色强发光物质,其样品的光之发光如图 5(d)。为了更深入地了解 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的载流子复合动力学,对样品进行了时间分辨光致发光测试,如图 5(b)所示。单晶的光致发光衰减可以用双指数来拟合, τ_1 是指非辐射复合寿命,为 0.202 μs ; τ_2 是由于辐射复合的寿命,为 1.16 μs ,其中非辐射复合是以碰撞、内转换等形式损失能量,而辐射复合是指以发射光子的形式损失能量。晶体的平均光致发光衰减寿命达到 0.997 μs ,这样一个相对较大的平均辐射寿命和辐射复合寿命意味着 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶表面或内部的陷阱态浓度较低,Na 掺杂降低了单晶表面或内部的陷阱态浓度,提高了晶体内部的辐射复合。

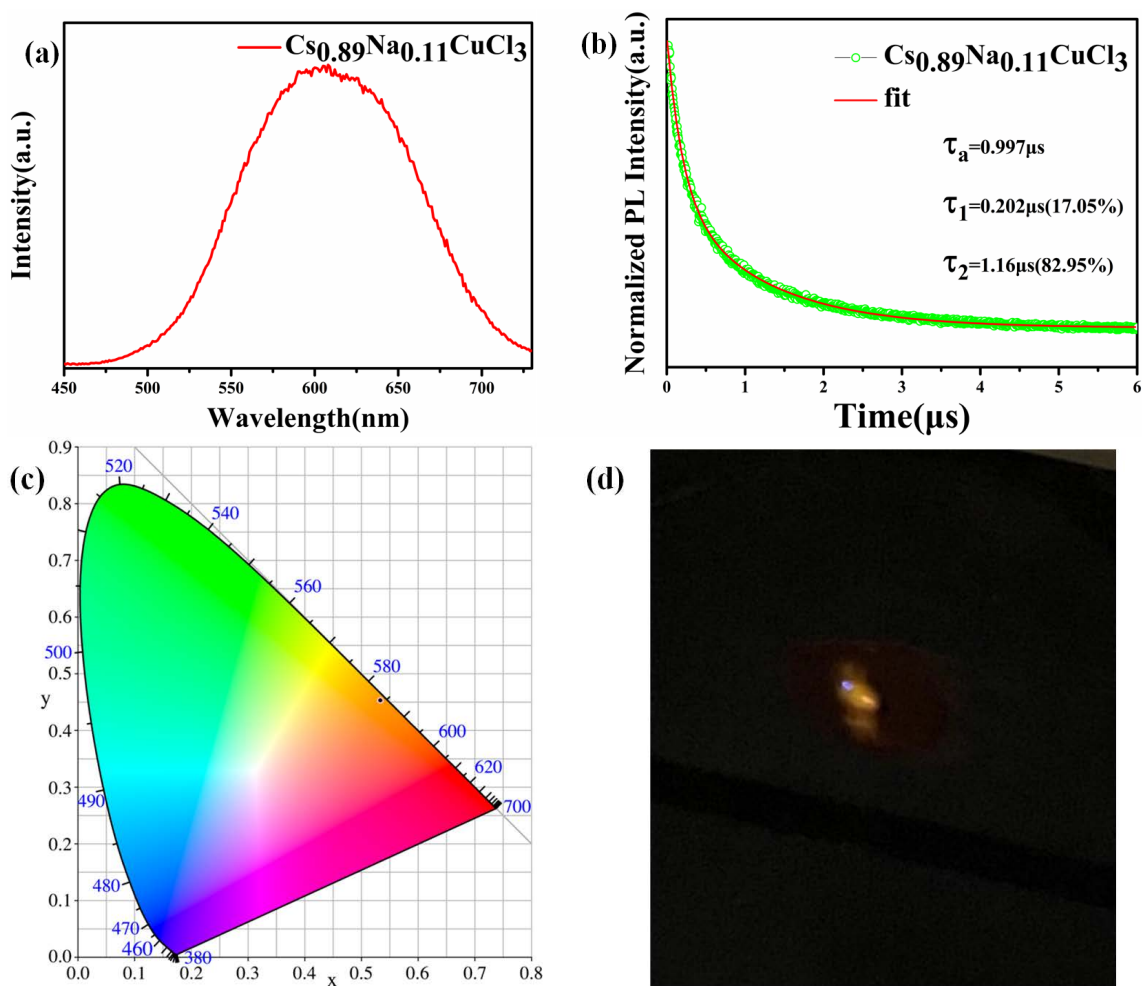


Figure 5. (a) The steady-state photoluminescence of $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$; (b) Time-resolved room-temperature PL decay of crystal monitored at 605 nm; (c) CIE chromaticity coordinates of $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ (0.53,0.45); (d) Photoluminescence of $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ single crystal

图 5. (a) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的荧光发射谱图; (b) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的时间分辨图; (c) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的 CIE 色坐标(0.53,0.45); (d) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的光致发光图

为了进一步研究材料的热稳定性,我们对材料进行了热重分析。热重分析数据表明, $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 钙钛矿单晶在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下是热稳定的(图 6(a)),4%的重量损耗可能来源于样品表面吸附的水和有机物。当温

度达到 400 度以上, 晶体开始分解, 在 520°C 左右到达一个平台, 对应的热重损耗为 12%。通过计算表明, 第一步分解过程所损失的 12% 为单晶分解所生成的氯气, 其具体分解过程如下:



这表明单晶材料具有良好的热稳定性。此外, 我们进行对钙钛矿单晶环境稳定性进行了测试, 图 6(b) 是 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶样品在空气中储存了 35 天前后的 XRD 对比图, 从图中可以看出, 除了峰强度的轻微变化之外, 没有检测到其他新的峰, 这表明 $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶可以在 35 天的时间内保持它们的晶体结构, 具有优异的内在环境稳定性。

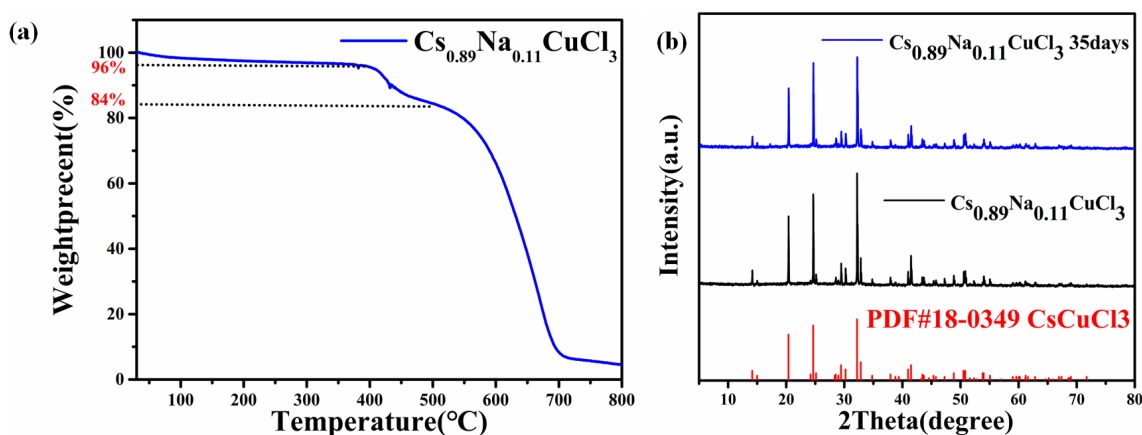


Figure 6. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) spectrum of $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ perovskite; (b) XRD patterns of fresh and aged $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$

图 6. (a) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的热重分析图; (b) $\text{Cs}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{CuCl}_3$ 单晶的 XRD 时间对比图

4. 结论

本文采用降温结晶法, 首次成功制备出大尺寸无毒的 Na 掺杂 CsCuCl_3 钙钛矿单晶, 单晶具有六方晶系结构, 沿 C 轴呈双螺旋结构, 带隙为 2.12 eV, 在红外区域有明显的吸收, 具备优良的光热效应。单晶具有良好的热稳定性和环境稳定性, 其分解温度为 405°C。Na 掺杂单晶呈现出强橙红色发光, 发光峰位于 610 nm, 具有 0.997 μs 超长辐射寿命。Na 掺杂有效降低了缺陷密度, 提升了带边吸收和发光性能。以上结果说明, 有可能将 Na 掺杂方式结合到纳米晶材料中, 提升 CsCuCl_3 基高效发光性能, 促进其在光电子器件中的应用。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(51602096, 11574076, 11674087)、湖北省科技厅(2018CFA026)、武汉市科技局(2018010401011268)和高校学科创新引智计划(111 项目, D18025)资助。

参考文献

- [1] Lee, M., Teuscher, T., Miyasaka, T.N., Murakami, T. and Snaith, H.J. (2012) Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, **338**, 643-647. <http://www.sciencemag.org/content/early/recent> <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
- [2] Fu, X, J., Johan, K., Wang, F. and Ning, W.H. (2020) Lead Free Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with Decreased Band Gap. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 15191-15194. <https://doi.org/10.1002/anie.202005568>

- [3] Kim, M., Kim, G.H., Lee, T.K., Choi, I.W., Choi, H.W., Jo, Y., Yoon, Y.J., Kim, J.W., Lee, J., Huh, D., Lee, H., Kwak, S.K., Kim, J.Y. and Kim, D.S. (2019) Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells. *Joule*, **3**, 2179-2192. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.014>
- [4] Li, X., Liu, Y., Eze, V.O., Mori, T., Huang, Z., Homewood, K.P., Gao, Y. and Lei, B. (2019) Amorphous Nanoporous WO_x Modification for Stability Enhancement and Hysteresis Reduction in TiO₂-Based Perovskite Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **196**, 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.040>
- [5] Jiang, Q., Zhao, Y., Zhang, X., Yang, X., Chen, Y., Chu, Z., Ye, Q., Li, X., Yin, Z. and You, J. (2019) Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nature Photonics*, **13**, 460-466. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0398-2>
- [6] Savory, C.N., Walsh, A. and Scanlon, D.O. (2016) Can Pb-Free Halide Double Perovskites Support High-Efficiency Solar Cells. *ACS Energy Letters*, **1**, 949-955. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00471>
- [7] Swarnkar, A., Ravi, V.K. and Nag, A. (2017) Beyond Colloidal Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Analogous Metal Halides and Doping. *ACS Energy Letters*, **2**, 1089-1098. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00191>
- [8] Deng, Z., Wei, F., Sun, S., Kieslich, G., Cheetham, A.K. and Bristowe, P.D. (2016) Exploring the Properties of Lead-Free Hybrid Double Perovskites Using a Combined Computational-Experimental Approach. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 12025-12029. <https://doi.org/10.1039/C6TA05817E>
- [9] Zhou, J., Xia, Z., Molokeev, M.S., Zhang, X., Peng, D. and Liu, Q. (2017) Composition Design, Optical Gap and Stability Investigations of Lead-Free Halide Double Perovskite Cs₂AgInCl₆. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 15031-15037. <https://doi.org/10.1039/C7TA04690A>
- [10] Volonakis, G., Filip, M.R., Haghighirad, A.A., Sakai, N., Wenger, B., Snaith, H.J. and Giustino, F. (2016) Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 1254-1259. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00376>
- [11] Giustino, F. and Snaith, H.J. (2016) Towards Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letter*, **1**, 1233-1240. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00499>
- [12] Jellicoe, T.C., Richter, J.M., Glass, H.F.J., Tabachnyk, M., Brady, R., Dutton, S.E., Rao, A., Friend, R.H., Credgington, D., Greenham, N.C. and Böhm, M.L. (2016) Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2941-2944. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13470>
- [13] Wang, A., Yan, X., Zhang, M., Sun, S., Yang, M., Shen, W., Pan, X., Wang, P. and Deng, Z. (2016) Controlled Synthesis of Lead-Free and Stable Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ Nanocrystals via a Facile Hot-Injection Process. *Chemistry of Materials*, **28**, 8132-8140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01329>
- [14] Cui, S., Chen, Y., Tao, S., Cui, J., Yuan, C., Yu, N., Zhou, H., Yin, J. and Zhang, X. (2020) Vapor-Deposited Cs₂AgBiCl₆ Double Perovskite Films toward Highly Selective and Stable Ultraviolet Photodetector. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **10**, 1002-1010.
- [15] Tao, S., Chen, Y., Cui, J., Zhou, H., Yu, N., Gao, X., Cui, S., Yuan, C., Liu, M., Wang, M., Wang, X., Gong, H., Li, Y., Liu, T., Sun, X., Yin, J., Zhang, X. and Wu, M. (2020) Organic-Inorganic Hybrid (CH₃NH₃)₂FeCuI₄Cl₂ and (CH₃NH₃)₂InCuI₆ for Ultraviolet Light Photodetector. *Chemical Communications*, **56**, 1875-1878. <https://doi.org/10.1039/C9CC09408C>
- [16] Elseman, A.M., Shalan, A.E., Sajid, S., Rashad, M.M., Mostafa, H.A. and Li, M.C. (2018) Copper-Substituted Lead Perovskite Materials Constructed with Different Halides for Working (CH₃NH₃)₂CuX₄-Based Perovskite Solar Cells from Experimental and Theoretical View. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 11699-11707. <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b00495>
- [17] Yang, B. and Han, K. (2019) Charge-Carrier Dynamics of Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, **11**, 3188-3198. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00422>
- [18] Cui, S., Chen, Y., Tao, S., Cui, J., Yuan, C., Yu, N., Zhou, H. and Zhang, H. (2020) Synthesis, Crystal Structure and Photoelectric Response of All-Inorganic Copper Halide Salts CsCuCl. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **22**, 2165-2169. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000168>
- [19] Yang, B., Chen, J., Hong, F., Mao, X., Zheng, K., Yang, S., Li, Y., Pullerits, T., Deng, W. and Han, K. (2017) Lead-Free, Air-Stable All-Inorganic Cesium Bismuth Halide Perovskite Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 12471-12475. <https://doi.org/10.1002/anie.201704739>
- [20] Yang, B., Chen, J., Yang, S., Hong, F., Sun, L., Han, P., Pullerits, T., Deng, W. and Han, K. (2018) Lead-Free Silver-Bismuth Halide Double Perovskite Nanocrystals. *Angewandte Chemie*, **130**, 5457-5461. <https://doi.org/10.1002/ange.201800660>