

低成本溶液法制备厘米级 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶 及其闪烁发光性能

徐婷婷^{1,2}, 李云云², 王 谦^{2,3}, 王京康^{2,4}, 任国浩², 孙大志¹, 吴云涛²

(1. 上海师范大学 化学与材料科学学院, 上海 200234; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 4. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200082)

摘要: 近年来, 拥有高发光量子效率的低维钙钛矿/类钙钛矿结构金属卤化物在辐射探测领域展现出潜在的应用前景。本工作利用反溶剂扩散法生长了高光学质量的厘米级尺寸零维结构 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶, 并系统研究了其光学吸收、透过、光致激发和发射、时间分辨光致发光、X 射线辐照发光、余辉、热释光以及伽马射线探测性能。溶液法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的光学带隙为 3.68 eV。在 X 射线激发下, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的蓝光发射峰位于 448 nm, 来源于自陷激子发光。闪烁衰减时间主分量为 947 ns (96%)。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的余辉水平与商用 BGO 晶体相当。此外, 该晶体作为伽马射线闪烁体也表现出 29000 photons/MeV 的高光产额, 与熔体法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体闪烁性能相当。本研究证实了低成本制备高性能 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 闪烁晶体的可行性。

关键词: 零维钙钛矿; 闪烁体; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶; 反溶剂扩散法; 布里奇曼法

中图分类号: O782 文献标志码: A

Centimeter-sized $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ Single Crystal: Synthesized by Low-cost Solution Method and Optical and Scintillation Properties

XU Tingting^{1,2}, LI Yunyun², WANG Qian^{2,3}, WANG Jingkang^{2,4},
REN Guohao², SUN Dazhi¹, WU Yuntao²

(1. College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China)

Abstract: In recent years, low-dimensional metal halide perovskites/quasi-perovskites with high photoluminescence quantum yield have shown potential application prospects in nuclear radiation detection. In this paper, centimeter-sized zero-dimensional perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals with high optical quality was grown by the anti solvent diffusion method. The optical absorption, transmittance photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL), time-resolved photoluminescence, X-ray excited radioluminescence (XEL), afterglow, thermoluminescence (TL) and γ -ray detection performance of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals were comprehensively investigated. The optical bandgap of

收稿日期: 2022-01-18; 收到修改稿日期: 2022-02-14; 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(12005288, 11975303, 11775290); 上海市自然科学基金(20ZR1473900, 21TS1400100); 上海硅酸盐所集成计算材料中心所创新项目(2020 年度)

National Natural Science Foundation of China (12005288, 11975303, 11775290); Shanghai Municipal Natural Science Foundation (20ZR1473900, 21TS1400100); Innovation Project of the Center for Integrated Computational Materials of Shanghai Institute of Ceramics (2020)

作者简介: 徐婷婷(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: chris1183047422@163.com

XU Tingting (1997-), female, Master candidate. E-mail: chris1183047422@163.com

通信作者: 吴云涛, 研究员. E-mail: ytwu@mail.sic.ac.cn; 李云云, 博士. E-mail: liyunyun@mail.sic.ac.cn

WU Yuntao, professor. E-mail: ytwu@mail.sic.ac.cn; LI Yunyun, PhD. E-mail: liyunyun@mail.sic.ac.cn

as-prepared $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals is 3.68 eV. Under the excitation of X-ray, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals show blue emission peaking at 448 nm originated from self-trapped exciton emission, and the principal scintillation decay time is 947 ns (96%). The afterglow level of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals is comparable to that of commercial BGO crystal. In addition, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals exhibit a high light yield of 29000 photons/MeV as γ -ray scintillators, and their scintillation properties are comparable to that of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals prepared by the melt growth method. Therefore, this work demonstrates the feasibility of low-cost crystal growth of high-performance $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystals.

Key words: zero-dimensional perovskites; scintillators; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ single crystal; anti-solvent diffusion method; Bridgman method

近年来,金属卤化物钙钛矿由于其优异的光学特性而逐渐成为照明、光伏及辐射探测等领域的研究热点^[1-4]。金属卤化物钙钛矿作为闪烁体应用于辐射探测已经展现出优异的探测性能^[5-7]。闪烁体是一类将不可见的高能射线或粒子转化为紫外或可见光的功能材料,广泛用于医学成像、国土安全和安全检查等领域^[8-10]。

在众多金属卤化物钙钛矿闪烁体中,零维(Zero-dimensional, 0D)结构 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体因具有高荧光量子效率、大斯托克斯位移、高光产额、超低余辉以及非潮解性等优点受到广泛关注,有望用于 X 射线和 γ 射线探测^[11-14]。目前 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体制备方法主要集中于高成本的布里奇曼下降法^[11-12],相比之下,溶液法具有生长周期短、制备温度低、设备成本低等优势^[13-18]。然而,已报道的溶液法生长 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的最大尺寸仅为 5 mm^[13-14],且相对光产额也仅为 CsI:Tl 的 22%^[14]。

本工作通过反相溶剂扩散法成功生长出厘米级尺寸的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶,全面表征了其光学和闪烁性能,并与利用布里奇曼法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶进行性能对比研究。利用溶液法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶不仅不潮解、无自吸收,而且在 X 射线和 γ 射线辐照下具有高光产额以及低余辉特性。结果表明:利用溶液法和熔体法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶光学和闪烁性能相当。

1 实验方法

1.1 原料

CsI(99.999%, 购自 Alfa)、CuI(99.999%, 购自 Acros)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, $\geq 99.5\%$, 购自 Greagent)、二甲基亚砷(DMSO, $\geq 99.0\%$, 购自 Greagent)、甲醇(MeOH, 水含量 $\leq 5 \times 10^{-5}$, 99.8%, 购自 Adamas)。除非另有说明,所有的试剂和溶剂都没有进行纯化。

1.2 晶体生长

在 N_2 氛围下,称取 CsI (0.7794 g, 3 mmol)和 CuI (0.3809 g, 2 mmol)溶解于 12 mL 的 DMF/DMSO (体积比 1 : 1)混合溶液中。然后加热至 65 °C 并搅拌 12 h 至完全溶解,形成前驱体溶液。用 0.25 μm 的聚四氟乙烯膜过滤至新的 40 mL 的透明玻璃容器中,形成澄清的前驱体溶液。将该透明玻璃容器裹覆保鲜膜并扎孔,置于盛有 12 mL MeOH 的 100 mL 密闭大瓶中。最后在 65 °C 下恒温生长 7 d, 得到透明棒状单晶(图 1)。将良性溶剂与反相溶剂 MeOH 的体积比由 1 : 1 优化为 5 : 3, 其它生长参数保持不变,生长 9 d 得到厘米级块状 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶。

1.3 性能测试

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪,在 MoK α 射线辐射下,对研磨后的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 粉末进行粉末 X 射线衍射(XRD)分析。

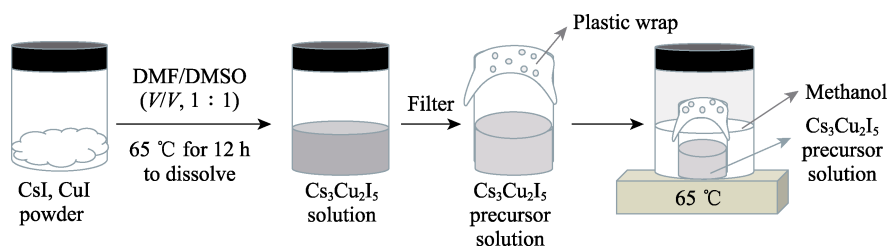


图 1 用反相溶剂扩散法生长 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体示意图

Fig. 1 Schematic diagram of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystal grown by anti-solvent diffusion method

使用 Horiba FluoroMax-plus 型荧光光谱仪测试了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的室温激发和发射光谱。激发光源为氙灯。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的吸收和透过光谱由 PE Lambda 950 型分光光度计测得, 测试范围为 200~800 nm。光致发光衰减动力学由牛津仪器公司 FLS980 型光谱仪的 OptistatDN 系统测得。

稳态 X 射线发射光谱是采用 JF-10 型便携式诊断 X 射线机作为激发源, 使用的管电压为 50 keV, 管电流为 0.5 mA, 利用积分球收集发射光, 通过光纤将收集到的光导入荧光光谱仪并采集数据。利用光谱仪的动力学模式测试其稳态 X 射线余辉性能, 以 BGO 和 CsI:Tl 晶体作为参比样品, 测试时间范围为 100 s。使用 ROSBTL 3DS 热释光光谱仪测试晶体的热释光曲线, 温度范围为 300~580 K, 加热速率为 0.5 K/s。 γ 射线辐照下的脉冲高度谱由在 ^{137}Cs 辐照下, 滨松 R2059 光电倍增管收集发光信号, 高压为 -1800 V, 成形时间为 10 μs , 增益为 4, 用单光子法标定绝对光输出。闪烁衰减曲线采用 ^{137}Cs 作

为激发光源, 滨松 R2059 光电倍增管收集发光信号, 最终通过 Tektronix DPO 5104 数字荧光示波器采集。

2 结果与讨论

2.1 晶体生长与物相分析

利用反相溶剂 MeOH 缓慢扩散至前驱体溶液中, 降低 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在良性溶剂 DMF/DMSO 中的溶解度, 从而形成过饱和溶液, 促进晶核形成和晶体生长, 最终生长出毫米级尺寸的棒状 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶, 如图 2(a) 所示。通过减小反溶剂与良溶剂体积比, 减小反溶剂的扩散速率, 减缓晶体生长速率, 最终生长出的厘米级块状 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶, 如图 2(b) 所示。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶在 254 nm 紫外灯辐照下, 晶体发出明亮的蓝光。图 2(c, d) 分别为利用溶液法和熔体法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶测试用样品。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体中阴离子多面体 $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ 的结构如图 2(e) 所示。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 是空间

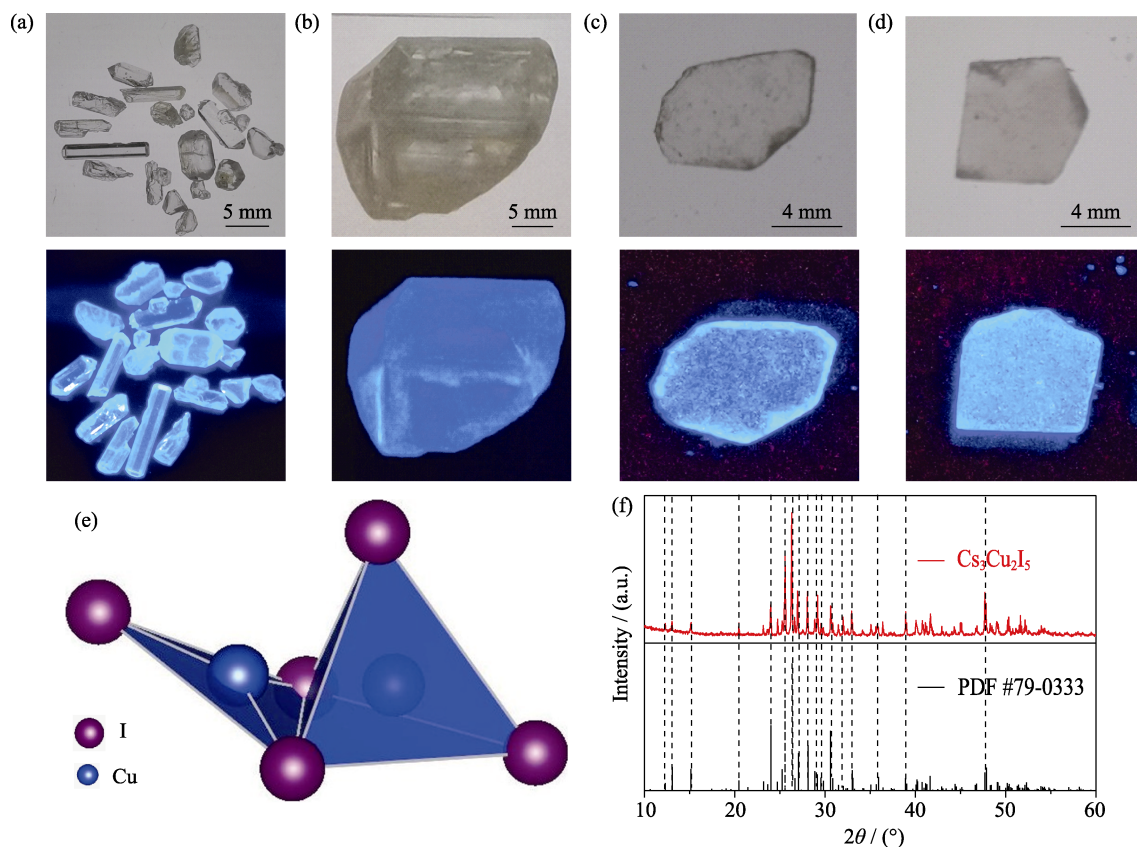


图 2 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体照片和结构

Fig. 2 Photographs and structures of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals

(a-b) Photographs of millimeter-sized rod-like $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals and centimeter-sized bulk $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals grown by solution method under sunlight and 254 nm ultraviolet light; (c) Photographs of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals grown by solution method for comparative study; (d) Photographs of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals grown by melt method for comparative study; (e) Structure of $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ where blue and purple spheres represent Cu and I atoms, respectively; (f) X-ray powder diffraction (XRD) pattern of crystals grown by solution method

群为 $Pnma$ 的正交晶系。 Cu^+ 离子占据四面体体心位点和三角形面心位点。两个 Cu^+ 离子和周围的五个 I^- 组成一个 $[Cu_2I_5]^{3-}$ 多面体，每个多面体都被 Cs^+ 隔开，形成 0D 结构。溶液法生长的晶体粉末 XRD 图谱和 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶的 XRD 标准卡片对比，如图 2(f) 所示。粉末的 XRD 衍射峰位置与标准卡片基本吻合^[11]，且未出现多余的杂峰，表明合成了纯 $Cs_3Cu_2I_5$ 物相。

2.2 光学性能

为了研究溶液法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶的光学性能，测试了其吸收光谱、荧光激发/发射光谱和荧光衰减动力学。从图中可以观察到一个位于 309 nm 的吸收峰(图 3(a))，通过对吸收截止边拟合得到其光学带隙为 3.68 eV，与利用熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶的 3.77 eV 的光学带隙接近^[11]。晶体在 380~780 nm 范围内的透过率均大于 68%，展现出优异的透光性(图 3(b))。激发光谱中有一个 308 nm 的主峰和 280 nm 的肩峰，发射峰位置在 448 nm(图 3(c))，与利用熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶峰位 450 nm 相近^[11]。此外，由荧光光谱可知，溶液法制备的 $Cs_3Cu_2I_5$ 晶体几乎没有自吸收，具有 1.37 eV 的大斯托克斯位移。溶液法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶只有一个发光中心(图 3(d))，

该发光中心来源于单个无机团簇 $[Cu_2I_5]^{3-}$ 的自陷激子发射^[14]。图 3(e) 为监测 308 nm 激发波长和 448 nm 发射波长下测试得到的时间分辨荧光光谱。采用单指数衰减函数拟合，得到荧光衰减时间为 943 ns，略短于通过熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶 968 ns 的荧光衰减时间^[11]。

2.3 闪烁性能

溶液法和熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶的 X 射线激发发射光谱如图 4(a) 所示。在稳态 X 射线激发下，二者的发射峰均位于 448 nm。在相同测试条件下，以相同尺寸的 BGO 晶体作为参比样品，通过对比发射光谱的积分面积，计算得到溶液法和熔体法生长的晶体的光产额均为 32000 photons/MeV。图 4(b) 为晶体在 X 射线诱导下的余辉曲线。在稳态 X 射线辐照下，与商用 BGO 和 CsI:Tl 单晶相比，通过溶液法和熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 晶体都具有更低的余辉。为了研究溶液法和熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 晶体的缺陷特征，以 4 mm×4 mm×1 mm 的 CsI:Tl 晶体作为参比样品，测试它们的热释光曲线。如图 4(c) 所示，相同测试条件下，在 300~580 K 的温度范围内，溶液法与熔体法生长的 $Cs_3Cu_2I_5$ 单晶的热释

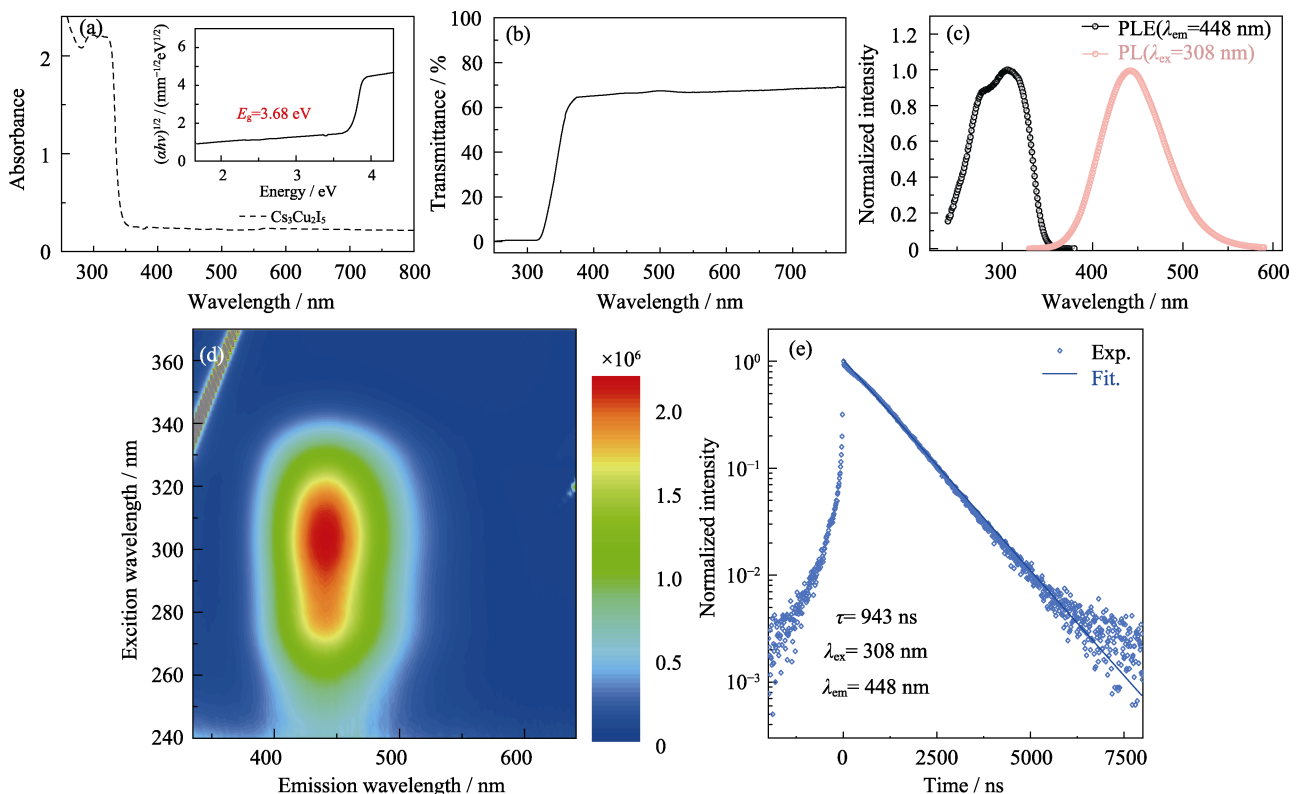
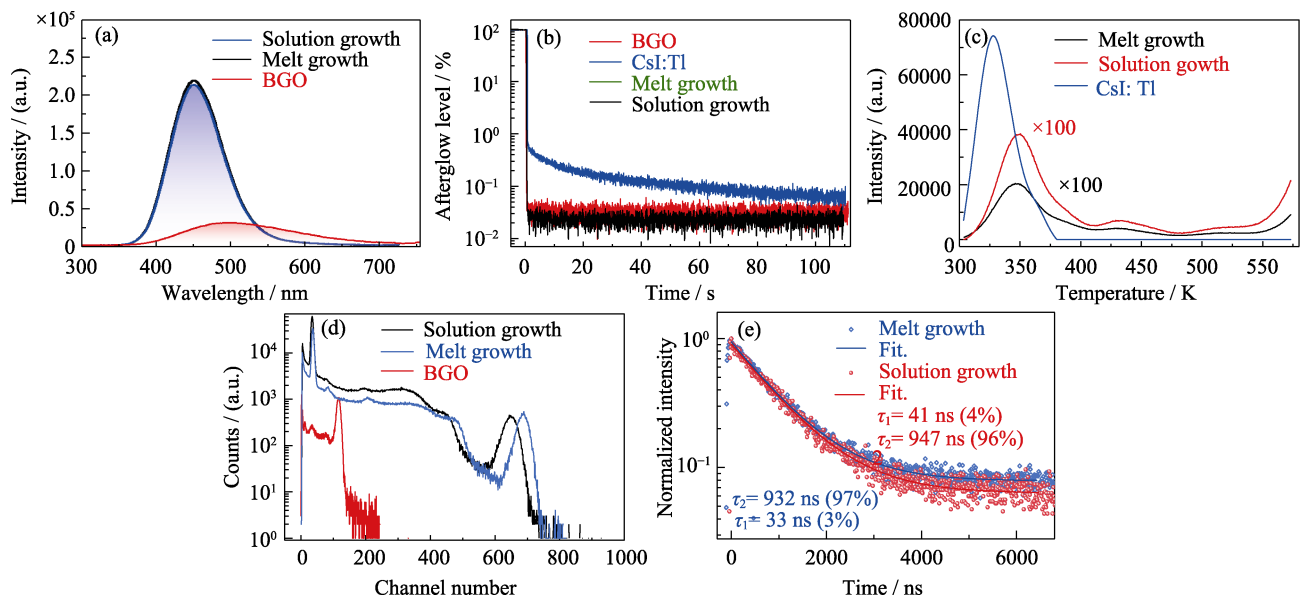


图 3 $Cs_3Cu_2I_5$ 晶体的光学性能

Fig. 3 Optical properties of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals

- (a) Absorption spectra of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals grown by solution method; (b) Transmittance spectra of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals grown by solution method; (c) Photoluminescence excitation (PLE) and emission (PL) spectra of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals grown by solution method; (d) PL and PLE contour mappings of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals grown by solution method; (e) Photoluminescence decay profiles of $Cs_3Cu_2I_5$ crystals grown by solution method when $\lambda_{ex}=308$ nm and $\lambda_{em}=448$ nm excited by nanoLED

图 4 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的闪烁性能Fig. 4 Scintillation properties of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals

- (a) X-ray excited RL spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystals grown by solution method and melt method with BGO as reference sample;
 (b) X-ray afterglow curves of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ grown by solution method and melt method compared with that of BGO and CsI:Tl;
 (c) Thermoluminescence glow curves of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ grown by solution method and melt method compared with that of CsI:Tl;
 (d) Pulse height spectra of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ grown by solution method and melt method under ^{137}Cs gamma-ray radiation as well as that of BGO;
 (e) Scintillation decay profiles of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ grown by solution method and melt method under ^{137}Cs gamma-ray radiation

Colorful figures are available on website

光发光强度比 CsI:Tl 单晶低两个数量级。这说明与 CsI:Tl 单晶相比, 溶液法与熔体法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶具有更低的缺陷浓度。

为了进一步考察溶液法制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体作为 γ 射线闪烁体的辐射探测性能, 利用 γ 射线脉冲高度谱结合单光电子峰法估算了两种方法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的绝对光产额。图 4(d) 为溶液法和熔体法制备的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体以及商用 BGO (光产额为 8000 photons/MeV) 作为参比样品在 ^{137}Cs 激发下的脉冲高度谱, 计算得到溶液法与熔体法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 晶体的绝对光输出分别为 (29000 ± 3000) photons/MeV 和 (30000 ± 3000) photons/MeV。图 4(e) 为溶液法与熔体法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶在 ^{137}Cs 激发下的闪烁衰减时间曲线。利用双指数衰减函数拟合溶液法与熔体法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶衰减时间, 得到的主分量分别为 947 ns (96%) 和 932 ns (97%)。主分量与荧光衰减时间相近, 该闪烁发光来源于自陷激子发光, 快分量来源有待进一步研究^[11]。

3 结论

本工作采用反相溶剂扩散法生长出厘米级块状高质量 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶。该法制备的单晶具有优异的光学以及闪烁性能, 可用于 X 射线和 γ 射线探测。该

晶体具有蓝光宽带发射, 来源于自陷激子发光, 因此具有 1.37 eV 的大斯托克斯位移。稳态 X 射线辐照下, 该单晶光产额为 32000 photons/MeV。在 ^{137}Cs 源激发下, 溶液法生长的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶的光产额为 29000 photons/MeV, 主要闪烁衰减时间为 947 ns。X 射线下的余辉和热释光结果表明, 溶液法生长 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶具有极低的缺陷水平。这一研究结果证实了低成本溶液法可制备大尺寸高性能 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 单晶。

参考文献:

- [1] ZHOU G J, SU B B, HUANG J L, *et al.* Broad-band emission in metal halide perovskites: mechanism, materials, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, **141**: 100548.
- [2] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3692–3696.
- [3] KOVALENKO M V, PROTESESCU L, BODNARCHUK M I, *et al.* Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 2017, **358**(6364): 745–750.
- [4] ZHANG Q, SU R, DU W, *et al.* Advances in small perovskite-based lasers. *Small Methods*, 2017, **1**(9): 1700163.
- [5] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal halide perovskites for X-ray imaging scintillators and detectors. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(2): 739–768.
- [6] ZHOU C K, LIN H R, HE Q Q, *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, **137**: 38–65.

- [7] CHEN Q S, WU J, OUYANG X P, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators. *Nature*, 2018, **561**: 88–93.
- [8] WEBER M J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. *Journal of Luminescence*, 2002, **100(1)**: 35–45.
- [9] RABIN O, MANUEL P J, GRIMM J, *et al.* An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticles. *Nature Materials*, 2006, **5**: 118–122.
- [10] LI Y, SHAO W Y, OUYANG X P, *et al.* Scintillation properties of perovskite single crystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(28)**: 17449–17453.
- [11] CHENG S, BEITLEROVA A, KUCERKOVA R, *et al.* Zero-dimensional Cs₃Cu₂I₅ perovskite single crystal as sensitive X-ray and γ -ray scintillator. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2020, **14(11)**: 2000374.
- [12] STAND L, RUTSTROM D, KOSCHAN M, *et al.* Crystal growth and scintillation properties of pure and Tl-doped Cs₃Cu₂I₅. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, **991**: 164963.
- [13] XU Q, WANG J, ZHANG Q D, *et al.* Solution-processed lead-free bulk 0D Cs₃Cu₂I₅ single crystal for indirect gamma-ray spectroscopy application. *Photonics Research*, 2021, **3(9)**: 351–356.
- [14] TAEHWAN J, KIHYUNG S, SOSHI I, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D electronic structure. *Advanced Materials*, 2018, **43(30)**: 1804547.
- [15] YEVGENY R, NIR K, SATYAJIT G, *et al.* Low-temperature solution-grown CsPbBr₃ single crystals and their characterization. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16(10)**: 5717–5725.
- [16] DANG Y, JU D, WANG L, *et al.* Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals. *CrystEngComm*, 2016, **24(18)**: 4476–4484.
- [17] DONG Q, FANG Y, SHAO Y, *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals. *Science*, 2015, **347(6225)**: 967–970.
- [18] 姚连增. 晶体生长基础. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995: 24–57.