

有机-无机杂化 Cu 基卤化物发光材料的结构、发光和应用研究进展

李 微¹, 魏 忆¹, 廖寒蕊¹, 马 哈¹, 孙瑾璇¹, 杨雨欣¹, 李国岗^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 中国地质大学深圳研究院, 广东 深圳 518052)

摘 要: 有机-无机杂化 Cu 基卤化物由独立的有机阳离子和金属卤化物阴离子组成, 具有多样的结构和丰富的发光性质。Cu 具有多种配位构型, 可以组成形式多样的阴离子, 与不同种类的有机离子结合形成多种多样的结构和丰富可调的发光性质。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有丰富的发光机理, 如自陷态发射、团簇发射、金属或卤素到有机配体的电荷转移、卤素到金属的电荷转移、金属中心(MC)的 $d^9s^1 \rightarrow d^{10}$ 跃迁等。其发射具有宽带发射、大 Stokes 位移、长寿命等特点, 发光颜色可覆盖从蓝光到近红外发光。有机-无机杂化 Cu 基卤化物合成方法简单、环保、性能优异、可应用在高效白光发光二极管(LED)和高性能 X 射线成像等方面。文章首先讨论了有机-无机杂化 Cu 基卤化物的合成方法、不同类型的结构; 其次, 分别讨论了不同发光机理的特点, 不同阴离子结构、不同取向、溶剂响应等对发光性质的影响; 之后研究了有机-无机杂化 Cu 基卤化物在白光 LED、X 射线成像、近红外夜视成像、防伪等方面的应用。最后对有机-无机杂化 Cu 基卤化物未来研究进行了展望, 提出了目前亟待解决的问题和未来可进一步研究的方向。

关键词: 有机-无机杂化铜基卤化物; 结构性质; 光学性能; 应用

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3108-15

网络出版时间: 2026-08-18



作为一种新兴的发光材料, 有机-无机杂化金属卤化物具有制备方法简单、溶液加工性好、结构可调等优点, 展示了优异的光电特性, 在固态照明、防伪、闪烁体和探测器等前沿应用中表现出潜力。近年来, 传统的高效有机无机杂化金属卤化物以铅基为主, 铅基卤化物具有多样化的结构, 具有可调且强烈的光致发光的特点, 展现了多种优异特性, 包括高光致发光量子产率(PLQY)、宽带发射、高色域和出色的光电性能, 广泛应用于太阳能电池、光电探测器、发光二极管(LED)、闪烁体、激光等领域^[1-3]。Pb 基卤化物有很多, 包括 $(C_9NH_{20})_6Pb_3Br_{12}$ ^[4] 等, 然而铅基卤化物通常在湿度和热稳定性方面表现有限, 同时, 铅具有较强毒性而严重限制其实际应用。为了克服 Pb 基的缺点, 中国国内外研究人员

致力于寻找其他金属离子替代, 以获得廉价、环保且稳定的有机-无机杂化金属卤化物。其中, 包括具有 ns^2 构型的金属(主要是 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 和 Te^{4+} 等)基^[5-10]以及过渡金属(Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等)基^[11-13]或稀土基卤化物^[14], 表现出 STE 发射, 具有丰富的发光性质和高 PLQY。

非 Pb 基有机-无机杂化金属卤化物具有不同的特点。对于具有 ns^2 构型的阳离子(主要是 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 和 Te^{4+} 等)为基质的有机-无机杂化金属卤化物, 以有机-无机杂化 Sb 基卤化物为例, 此材料不仅存在可见光发光, 其相关的共享 $(Sb_2Cl_8)^{2-}$ 也可以导致三重态自陷激子发射产生宽带近红外发光^[15]。过渡金属基卤化物有良好的结构稳定性且对环境友好, 如蓝光 $(BMPP)_2ZnBr_4$ 和青光 $(TBA)_2ZnBr_4$ ^[16]。

收稿日期: 2025-12-31。 修订日期: 2026-01-20。

基金项目: 国家自然科学基金(12374386, 52402207, U25A20235); 中国博士后科学基金(2024M753024, GZC20241594); 湖北省博士后项目(2024HBBHJD098); 湖北省国际科技合作项目(2025EHA058); 深圳市科学技术创新委员会(JCYJ20240813114017022, JCYJ20250604183427037)。

第一作者: 李 微(2002—), 女, 硕士研究生;

魏 忆(1995—), 女, 博士, 助理研究员。

通信作者: 魏 忆(1995—), 女, 博士, 助理研究员;

李国岗(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-12-31. Revised date: 2026-01-20.

First author: LI Wei (2002—), female, Master candidate.

WEI Yi (1995—), female, Ph.D., Assistant Researcher.

E-mail: wli@cug.edu.cn

Correspondent author: WEI Yi (1995—), female, Ph.D., Assistant Researcher.

LI Guogang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yiwei@cug.edu.cn; ggli@cug.edu.cn

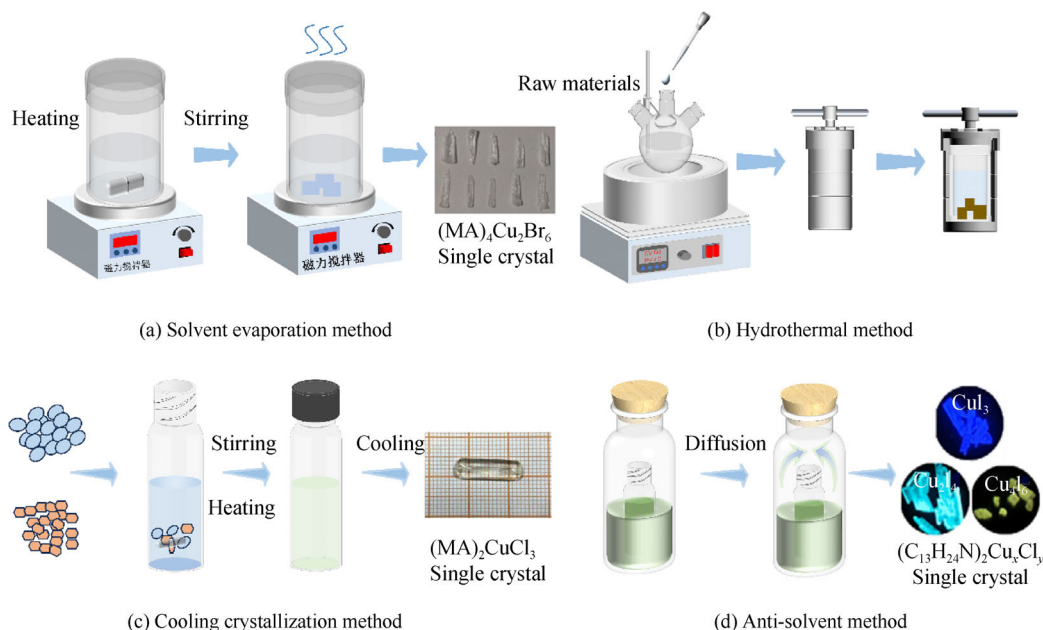
有机-无机杂化稀土基卤化物近年来逐渐兴起, 稀土基卤化物容易产生高纯度的红、绿等单色光。Zhao 等^[17]报道了新型无定形有机-无机杂化稀土卤化物发光玻璃 $\text{Bzmim}_3\text{LnCl}_6$ ($\text{Bzmim} = 1$ -苄基-3-甲基咪唑鎓; $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$), 实现了可调多色光致发光。但在各种基质的有机-无机杂化金属卤化物中, ns^2 构型的金属离子容易氧化导致性能降低, 过渡金属基中存在 Zn 基、Ag 基等存在合成难度大、发光效率低的问题, 稀土基材料涉及原料相对较昂贵、受外界环境影响大而稳定性不高等问题。这些材料中, 有机-无机杂化 Cu 基卤化物由于价廉、合成方法简单、结构和发光性质丰富、稳定性高而进入人们视线。在合成过程中通过简单改变反应条件就能得到不同的结构, 使得有机-无机杂化 Cu 基卤化物在合成上具有很大优势。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有多种多样的阴离子团簇结构, 除了二、三、四配位的单聚体外, 还有 $(\text{Cu}_2\text{X}_4)^{2-}$ 、 $(\text{Cu}_2\text{X}_5)^{3-}$ 、 $(\text{Cu}_2\text{X}_6)^{4-}$ 、 $(\text{Cu}_2\text{X}_7)^{5-}$ 、 $(\text{Cu}_3\text{X}_7)^{4-}$ 等其他团簇结构, 通过溶剂等响应可实现结构间的可逆转变。有机-无机杂化 Cu 基卤化物凭借结构优势而具有更丰富可调的发光性质。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有高 PLQY 且光谱可覆盖蓝光到近红外光, 材料例如蓝光 α -(MePh_3P) $_2\text{CuI}_3$ ^[18]、($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}$) $_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ^[19]; 绿光 (18-crown-6) $_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$ ^[20]、(C_4H_9) $_4\text{NCuCl}_2$ ^[21]; 青光 β -(MePh_3P) $_2\text{CuI}_3$ ^[18]、($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}$) $_2\text{Cu}_2\text{I}_4 \cdot \text{DMF}$ ^[22]; 黄光 (PTMA) $_3\text{Cu}_3\text{I}_6$ ^[23]、 $\text{PPh}_4\text{CuBr}_2$ ^[24]; 橙光 (Bmpip) $_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ ^[24]、($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{P}$) $_2\text{Cu}_4\text{Br}_6$ ^[25]; 红光 γ -(BuPh_3P) $_2\text{Cu}_2\text{I}_4$ ^[26]、($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}$) $_4\text{Cu}_2\text{I}_5 \cdot \text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[27]以及近红外光 [$\text{Na}_2(\text{DMSO})_8$] Cu_4Br_6 ^[28]等。

本文主要围绕近年来一些新型有机-无机杂化 Cu 基卤化物展开讨论, 分别对 4 种合成方法(溶剂挥发法、水热法、冷却结晶法、反溶剂扩散法)的优缺点进行了详细讨论。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有不同的结构, 包括不同维度[零维(0D)、一维(1D)、二维(2D)]和不同配位数的 Cu 与不同卤素种类(Cl、Br、I)形成的复杂多样的阴离子团簇。有机-无机杂化 Cu 基卤化物由于其简单的合成方法、卓越的光学性质和良好的溶液可加工性具有广泛的应用, 在白光 LED、X 射线成像、近红外夜视成像、防伪等领域应用广泛。本文对有机-无机杂化 Cu 基卤化物在合成方法、结构、调谐发光性能方面进行了详细的讨论, 分析了目前有机-无机杂化 Cu 基卤化物研究尚不清晰的方面, 为未来有机-无机杂化 Cu 基卤化物向更高性能、更多应用的探索提供了参考。

1 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的合成方法

有机-无机杂化铜基卤化物单晶所具有优质结构和良好光学性质是其制备优异 LED 器件和 X 射线成像以及其他应用的前提。制备优质有机-无机杂化 Cu 基卤化物单晶合成方法很多, 主要包括溶剂挥发法、水热法、冷却结晶法、反溶剂扩散法 4 种方法, 不同方法得到的单晶在尺寸和结构组成上存在明显差异。如图 1a 所示, 溶剂挥发法将原料在室温或一定温度下溶解在合适的溶剂中, 通过溶剂的不断挥发, 单晶逐渐析出。Peng 等^[29]采用溶剂挥发法, 用 MABr 和 CuBr 在 DMF 中生长得到大尺寸(约为 $12 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$)的高质量 $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ 绿光单晶。溶剂挥发法操作简单, 但存在生长时间缓慢的缺点。水热法分别将有机原料和无机原料溶解后加入反应釜, 高温下反应一段时间, 之后逐渐降温过滤即可得到单晶, 如图 1b 所示。水热法容易生长出较高质量的单晶但涉及高温、反应条件比较复杂。Li 等^[30]采用水热法, 将不同原料与甲醇和氢碘酸溶剂混合后投入反应釜, 120°C 反应 2 d, 然后以 2.5°C/h 速率降温至 30°C 过滤后得到 $[(\text{Me}_3)\text{DAB}(\text{Me}_3)][\text{CuI}_3]_2$ 和 $[\text{H}(\text{Me}_2)\text{TMB}(\text{Me}_2)\text{H}]_2(\text{CuI}_2)_4$ 2 种有机-无机杂化 Cu 基卤化物。冷却结晶法是原料在合适的温度下溶解在溶剂中后, 逐渐降温可得单晶, 如图 1c 所示。Meng 等^[31]采用冷却结晶法, 得到具有 $450 \sim 800 \text{ nm}$ 的宽带暖白光发射的 MA_2CuCl_3 单晶。反溶剂扩散法将原料溶解在良溶剂中, 将其放置在反溶剂的环境中, 随着反溶剂不断渗入到良溶剂中, 单晶逐渐析出, 如图 1d 所示。反溶剂扩散法容易得到较大块、质量好的单晶, 但单晶生长过于缓慢。Mao 等^[32]采用反溶剂扩散法制备了 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCuBrI}$ 闪烁体材料。Deng 等^[22]采用反溶剂扩散法和冷却结晶法结合获得以 $(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N})^+$ 为有机阳离子的一系列 Cu-I 化合物, 包括单体 $(\text{CuI}_3)^{2-}$ 、二聚体 $(\text{Cu}_2\text{I}_4)^{2-}$ 、三聚体 $(\text{Cu}_3\text{I}_6)^{3-}$ 和四聚体 $(\text{Cu}_4\text{I}_6)^{2-}$ 4 种无机多面体构型, 实现了从蓝色(1)到青色(2)、红色(3)及黄色(4)的近全可见光谱的发光颜色。

除了这 4 种方法外, 还有研究者们发现更简便的方法。An 等^[33]采用其他方法来合成有机-无机杂化 Cu 基卤化物, 包括超声过滤、研磨和溶液法等合成了 2 种有机-无机杂化 Cu 基卤化物 $(\text{TPA})\text{CuBr}_2$ 和 $(\text{TPA})_2\text{Cu}_4\text{Br}_6$ 单晶和粉末, 分别呈现青光发射和橙光发射。超声过滤和研磨等方法与传统的溶剂挥发

图1 有机-无机杂化 Cu 基卤化物 4 种合成方法示意图^[22,29,31]Fig. 1 Schematic diagram of four synthesis methods for organic-inorganic hybrid Cu-based halides^[22,29,31]

法、水热法、冷却结晶法和反溶剂扩散法相比,制备过程具有能耗低、快速、操作简便、成本低等优点。

2 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的结构和发光性质

2.1 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的结构

有机-无机杂化 Cu 基卤化物中金属多面体被有机阳离子包围,从而可以导致强激子复合和高效自陷激子发射。由于晶格畸变和激子-声子相互作用,STEs 的行为高度依赖晶体结构的维度。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有丰富的结构特点,结构主要包括 0D、1D、2D,其相对于三维(3D)材料,属于低维有机-无机杂化 Cu 基卤化物材料^[34]。低维有机-无机杂化 Cu 基卤化物由于其晶格较软,更容易产生显著的结构畸变,使自陷激子的形成更加容易,从而产生令人期待的光物理性能,发射范围可以覆盖整个可见光谱甚至近红外区域。

有机-无机杂化 Cu 基卤化物通常具有 $A_nCu_mX_n$ 晶体结构,其中 A = 甲基铵等有机阳离子, X = Cl、Br 或 I。常见的低维有机-无机杂化 Cu 基卤化物无机部分 Cu 以二、三、四配位数与卤素离子进行配位,与卤素配位后形成多种单元,如线性 $(CuX_2)^-$ 、三角形 $(CuX_3)^{2-}$ 和四面体 $(CuX_4)^{3-}$,这些单元进一步通过共享顶点、边或面互相连接,并周期性地嵌入有机基体中形成结构和发光各异的单晶。由图 2a 可见,0D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物中有机阳

离子和无机阴离子孤立分布在晶体结构中^[33]。图 2b 为部分 0D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的无机阴离子结构,常见的无机阴离子包括 $(CuX_2)^-$ 、 $(CuX_3)^{2-}$ 、 $(CuX_4)^{3-}$ 、 $(Cu_2X_4)^{2-}$ 、 $(Cu_2X_5)^{3-}$ 、 $(Cu_2X_6)^{4-}$ 、 $(Cu_2X_7)^{5-}$ 、 $(Cu_3X_7)^{4-}$ 、 $(Cu_3X_8)^{5-}$ 、 $(Cu_4X_6)^{2-}$ 、 $(Cu_8X_6)^{2-}$ 、 $(Cu_4X_{10})^{6-}$ 等。由图 2c 可见,1D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物无机部分按不同的排列方式,以 Cu 为中心最小离子单位,按角、边、面的连接方式以条的形式分布在晶体结构中,例如, $(C_6H_8N)CuI_2$ 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群,每个铜原子与 4 个碘原子配位, Cu-I 键长为 2.6332(6) Å 和 2.7328(7) Å,形成 1 个畸变的 $(CuX_4)^{3-}$ 四面体,相邻的 $(CuI_4)^{3-}$ 四面体通过边共享相连,形成 1D $(Cu_nI_{2n+2})^{(n+2)-}$ 链,它们被 $(C_6H_8N)^+$ 有机阳离子分隔开,形成 $(C_6H_8N)CuI_2$ 的 1D 杂化结构^[35]。如图 2d 所示,2D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物中无机阴离子最小单位通过角、边、面进行连接形成层状形式,中间由有机阳离子分隔开。 $(AMP)_2Cu_2Br_4$ 每个晶体学上独立的 Cu 离子由 4 个 Br^- 阴离子配位,形成略微扭曲的 $(CuBr_4)^{3-}$ 四面体, $(Cu_2X_6)^{4-}$ 二聚体通过角共享相互连接,形成 bc 平面上的长程有序 $(Cu_2Br_4)^{2-}$ 单层,沿着 a 轴,平行的二维 $(Cu_2Br_4)^{2-}$ 层以 $(1/2, 1/2)$ 位移堆叠, $(AMP)^+$ 在无机片层之间作为空间填充物,形成典型的二维结构。有机-无机杂化 Cu 基卤化物丰富多样的结构使其具有丰富的光学性质^[36]。

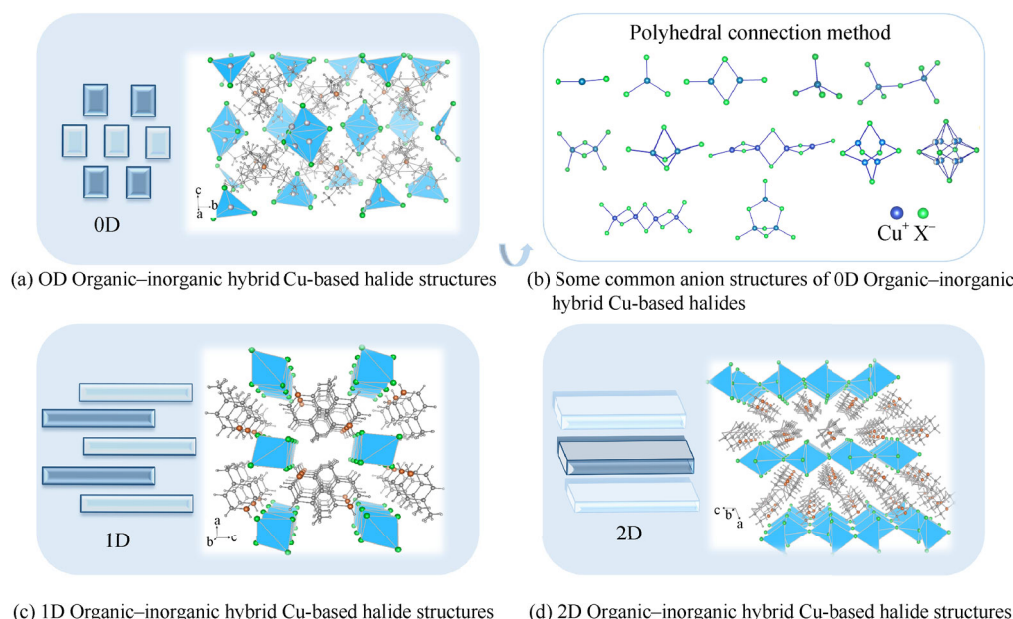


图 2 不同维度的有机-无机杂化 Cu 基卤化物结构示意图及 0D 有机无机杂化 Cu 基卤化物中几种常见的阴离子结构
Fig. 2 Schematic diagrams of organic-inorganic hybrid Cu-based halide structures of different dimensions and several common anion structures in 0D organic-inorganic hybrid Cu-based halides

2.2 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的发光机理及性质

有机-无机杂化 Cu 基卤化物发光机理丰富, 主要包括 STE 发射、CC 发射、M/XLCT、XMCT、MC 的($d^9s^1 \rightarrow d^{10}$)跃迁等机制。对于自陷态发射, 由图 3a 可见, 有机-无机杂化 Cu 基卤化物被光激发后, 基态电子被激发到激发态, 电子-声子耦合产生局部晶格畸变, 激子被俘获在晶格内形成自陷激子, 最后自限激子中的电子回到基态, 与空穴复合产生高效且大斯托克斯位移的宽带发射^[37]。其中, 电子-声子耦合强度可以用电子-声子耦合参数 Huang-Rhys factor(S)来评估, S 可以通过式(1)进行拟合^[21]。

$$\text{fwhm} = 2.36\sqrt{S\hbar\omega_{\text{phonon}}}\sqrt{\coth\frac{\hbar\omega_{\text{phonon}}}{2k_{\text{B}}T}} \quad (1)$$

式中: S 为电子-声子耦合参数; $\hbar$ 为普朗克常数; ω 为声子频率; k_{B} 为波尔兹曼常数; T 为温度。通过对不同温度下发射光谱的半峰宽进行拟合可得到 S , $S < 1$ 代表电子-声子耦合较弱; $1 < S < 5$ 代表中等强度的电子-声子耦合; $S > 5$ 代表电子-声子耦合较强^[28]。自陷态发射一般具有合适的 S 来促进电子-声子耦合, 从而产生发射, 例如, (MA)₄Cu₂Br₆ 的 S 为 10.7^[29]; (TBA)CuCl₂ 的 S 为 8.46; (TBA)CuBr₂ 的 S 为 14.38^[38]; (PTMA)₃Cu₃I₆ 的 S 为 77.04^[23]等。如图 3b~图 3c 所示, Yang 等^[39]报道了 2

种具有自陷态发射的有机-无机杂化 Cu 基卤化物 (C₂₁H₂₂P)₂(CuBr₃)·H₂O 和 (C₂₁H₂₂P)₂(CuI₃)·0.62H₂O 2 种化合物, 分别在 390 nm 和 380 nm 激发下产生以 530 nm 和 500 nm 为中心的宽带绿色/青绿色发射, 寿命分别为 11.4 μs 和 10.3 μs。二者 S 分别为 26.13 和 23.78, 都存在较强的电子-声子耦合, 可促进自陷激子的形成, 从而产生 STE 发射。2 种化合物都展现了有机-无机杂化 Cu 基卤化物 STE 发射的特征, 即大斯托克斯位移、长寿命和宽带发射。

除自陷态发射外, 有机-无机杂化 Cu 基卤化物还存在双自陷态发射, 双自陷态发射光物理过程如图 3d 所示^[40-41]。双自陷态发射的形成通常与无机阴离子多种结构畸变有关。如 Fang 等^[42]报道了一种材料 MACuBrI, 存在 2 种不同的 STE 发光, 其在室温和低温下分别为深蓝光和天蓝光发射。MACuBrI 为 1D 结构, 其中, Cu 的配位数为 4, 每个 Cu⁺附近有 2 个邻近的 Cu⁺, 分别由 2 个 Br⁻和 2 个 I⁻相连接。在材料受到激发后, 每个 Cu⁺分别与 2 个 Br⁻和 2 个 I⁻可形成 2 种不同的激子结构, 室温下 Cu-Br 断裂, 低温下 Cu-I 断裂, 不同温度下形成 2 种不同的自陷激子, 从而产生 2 种 STE 发光(STE 1 和 STE 2)。部分双波段发射材料也涉及双 STE 发射, 当 1 个有机阳离子和一个含 1 个 Cu⁺的无机阴离子簇结合, 可形成一个 STE 1, 2 个 STE 1 之间发生强烈相互作用形成 STE 2, 最终形成双

STE 发射。由图 3e 可见, $[(C_3H_7)_4N]_2Cu_2I_4$ 存在双波段发射, 在 365 nm 监测下, 在 483 nm 和 637 nm 处出现 2 个发射峰, 2 个独立的发射峰归属于双自陷态发射^[40]。如 3f 所示, 双发射峰在低温下的衰减寿命差大, 而在室温下几乎相同, 在低温到室温下

2 种 STE 发射分别处在不平衡和相对平衡的状态, 通过调节温度可以在一定程度上实现 2 个峰的发射比例^[40]。双自陷态发射相对于单自陷态发射来说发光机理更复杂, 发光性质更丰富, 更容易产生单组分白光发射。

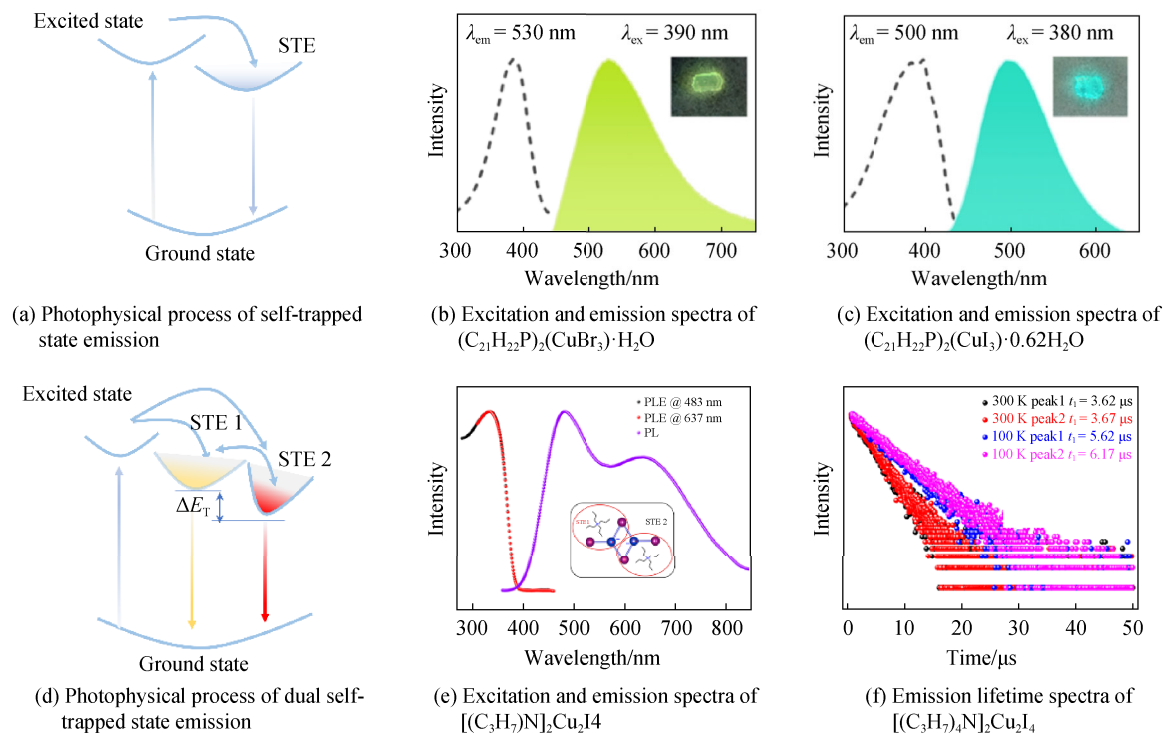


图 3 自陷态发射与双自陷态发射机制^[22, 40]

Fig. 3 Self-trapped and double self-trapped emission mechanisms^[22, 40]

有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有多种多样的无机阴离子团簇结构。当无机阴离子团簇中 $Cu \cdots Cu$ 距离小于铜的范德华半径之和(2.80 Å)时, 阴离子团簇中存在较强的 $Cu \cdots Cu$ 相互作用, 从而容易出现 CC 发射。CC 产生的低能发射峰通常出现在 500 ~ 800 nm 之间。图 4a 和图 4b 为 CC 发射机制与 $Cu \cdots Cu$ 距离示意图。Su 等^[19]研究了 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 的发光, 观察到在低温 80 K 时, 同时存在 450 nm 蓝色发射和 650 nm 处的橙色发射, 其中 650 nm 处低能发射归于团簇发光(图 4c)。

有机-无机杂化 Cu 基卤化物中含有孤立的无机阴离子发光中心和能量较低的有机阳离子配体, 为无机阴离子中金属或卤素到有机阳离子配体的电荷转移创造了理想的能级排列, 使这种电荷转移可以产生高效、大斯托克斯位移的宽带发射。Ye 等^[43]报道了 CNCI、CKCI、CCCI 3 种单晶, 其光谱如图 4d 所示。通过电子结构和光学带隙的分析, CNCI 其发光源于 M/XLCT 以及 CC 3 种机制的组合; CKCI 的发光由 MLCT 和 CC 发射 2 种机制决定;

对于 CCCI 其发光机理同样包括 MLCT 和 CC 发射机制。Huang 等^[20]研究 $(18-crown-6)_2Na_2(H_2O)_3Cu_4I_6$ (CNCI), 光谱如图 4e 所示, 将其发光机制也归属于 CC、MLCT 和 XLCT 组合。一般可以通过分析导带和价带的组成来判断这种发光机理。Xu 等^[24]报道了 PPh_4CuBr_2 材料, 其价带顶(VBM)来源于 Cu 3d 和 Br 4p 的轨道, 而导带底(CBM)来源于有机阳离子 PPh_4^+ 的轨道(图 4f)。 PPh_4CuBr_2 的 VBM 主要由无机阴离子 $(CuBr_2)^-$ 主导, 而 CBM 则由有机 PPh_4^+ 片段主导, 即发光源于无机阴离子 $(CuBr_2)^-$ 向有机阳离子的电荷转移, 也就是 M/XLCT。但根据现有的研究报道, 很难具体确定高能量发射归因于 MLCT 还是 XLCT。因此, 未来还需要更多努力去探索 M/XLCT 机制。

金属阳离子 Cu^+ 具有 d^{10} 电子构型, 可以表现出典型的 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁, 可实现从紫外线(UV)到可见光范围的受激发射, MC 的 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁在零维单体和二聚体 Cu 基卤化物中比较常见^[33]。MC 的 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁有 2 个特征: 1) 受卤素配体场影

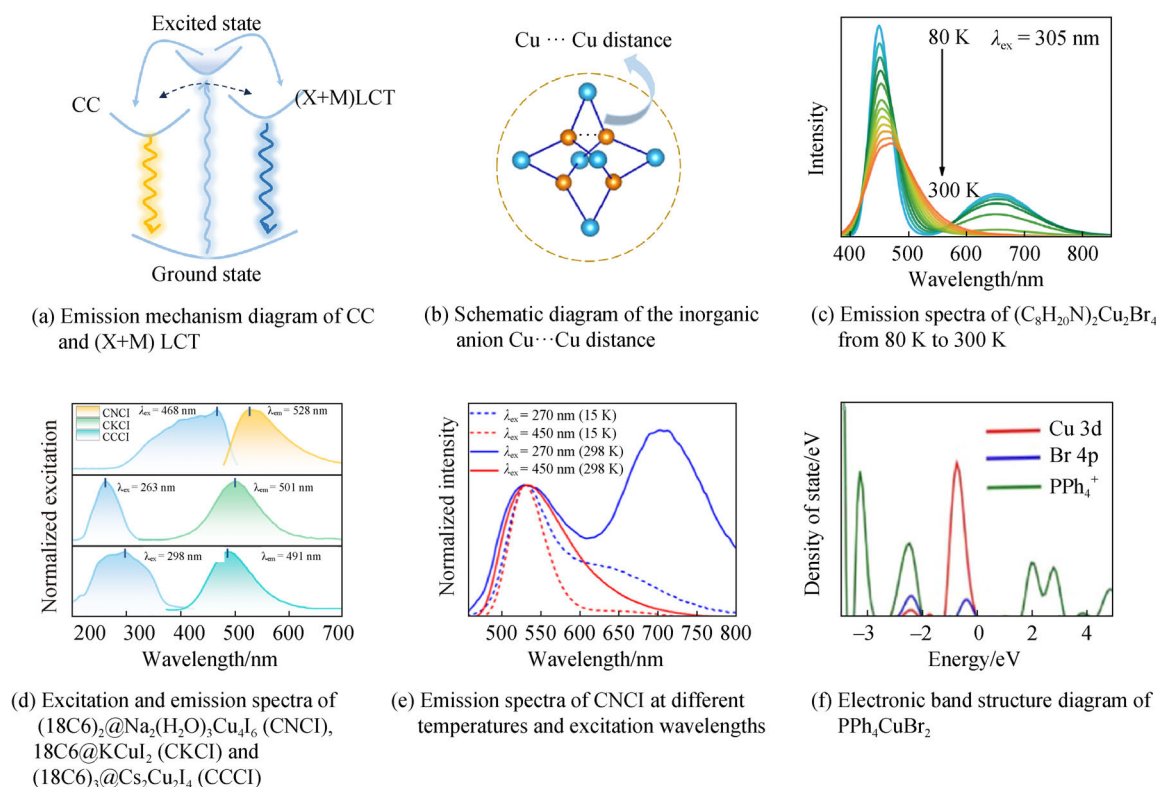


图 4 CC 发射与(X+M)LCT 发射机制^[19-20, 24, 43]
Fig. 4 CC and (X+M)LCT emission mechanisms^[19-20, 24, 43]

响, Cu^+ 与卤素离子轨道之间高度杂化; 2)无机阴离子结构中的 Cu 与 Cu 之间的距离要明显大于团簇发光机理中的 $Cu \cdots Cu$ 距离, 金属-金属键的相互作用较弱。此时, 材料中 $d \rightarrow s$ 跃迁占主导。图 5a 为有机-无机杂化 Cu 基卤化物 MC 和 XMCT 发光的机理。通过分析导带和价带的组成能够判断 MC 的 $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ 跃迁, 例如, Su 等^[19]报道了 $(C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 材料, 其室温下出现 468 nm 的宽带蓝光发射峰, 如图 5b 所示。如图 5c 所示, $C_8H_{20}N)_2Cu_2Br_4$ 的 VBM 以 Cu 3d 轨道为主, 而 CBM 以 Cu 4s 轨道为主, 其蓝光发射归属于 MC 的 $d^9 s^1 \rightarrow d^{10}$ 跃迁。An 等^[33]报道了具有青光发射的 $(TPA)CuBr_2$ 材料, 其 VBM 和 CBM 同样分别主要归属于 Cu 3d 和 Cu 4s 轨道, 青光发射源于 MC 的 $d^9 s^1 \rightarrow d^{10}$ 跃迁, 如图 5d 所示。

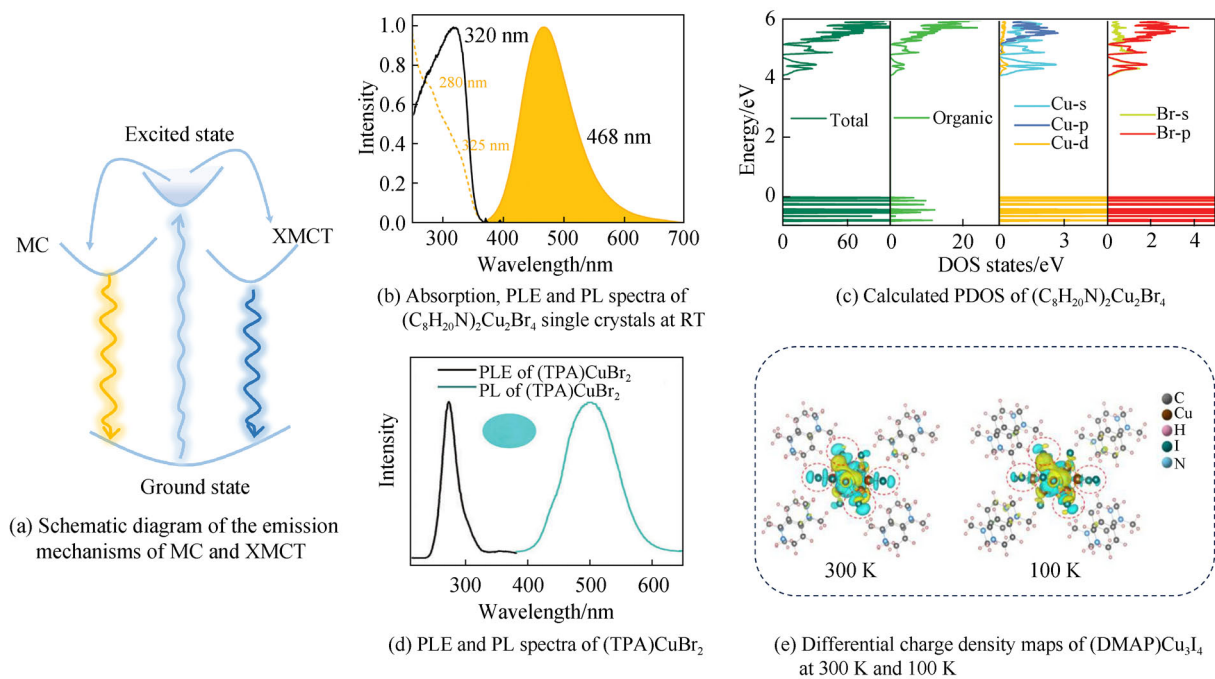
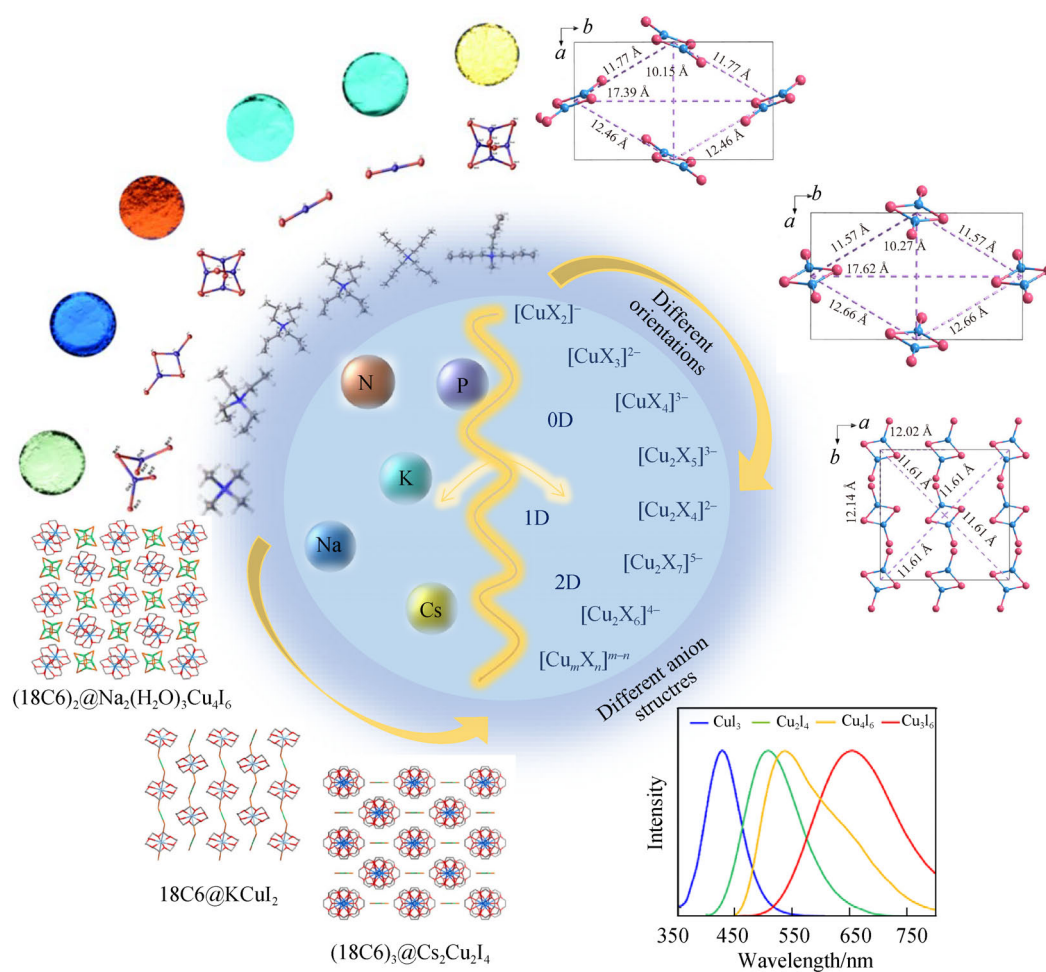
有机-无机杂化 Cu 基卤化物丰富的发光机理涉及 A 位有机阳离子与无机阴离子簇之间的复杂性。在 A 位为含有苯环或吡啶环等能够共轭电子的有机阳离子时, 有机阳离子通常对 CBM 或 VBM 有一定贡献, 但不参与发光, 而无机阴离子作为独立的发光中心, 在其内部发生电荷转移, 从而发生 XMCT。Han 等^[44]在探究有机-无机杂化 Cu 基卤化物单晶 $(DMAP)Cu_3I_4$ 的发光机理时, 为深入了解发射行为

的机制, 在不同温度下, 对晶体激发态与基态之间的差分电荷密度进行分析, 发现电荷变化与有机阳离子无关, 主要集中在 Cu^+ 和卤素 I⁻处, 如图 5e 所示。因此, $(DMAP)Cu_3I_4$ 在 760 nm 的宽带近红外发射源于 XMCT, 与有机阳离子无关。

3 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的发光调控

3.1 阳离子种类和结构影响发光性质

图 6 为有机-无机杂化 Cu 基卤化物的发光调控示意图。由图 6 可见, 有机-无机杂化 Cu 基卤化物通过多种多样的有机阳离子和无机阴离子团簇组合, 可形成复杂的结构和丰富的发光性质。选择合适的有机阳离子和阴离子, 对得到理想发光颜色、发光强度和高 PLQY 的材料至关重要。有机-无机杂化 Cu 基卤化物结构和发光性质受多种因素影响, 包括有机阳离子种类和大小、无机阴离子结构、单晶的不同取向等。常见的有机阳离子配体一般为含 N、P、S 的有机阳离子, 有机阳离子配体在有机-无机杂化 Cu 基卤化物材料的结构完整性、稳定性和发光性能方面起着关键作用, 例如, 体积大且疏水的有机阳离子可抑制 Cu^+ 氧化, 增加材料稳定性。有机阳离子的多样性和无机阴离子团簇骨架的丰富

图 5 MC 发射与 XMCT 发射机制^[19, 33, 44]Fig. 5 MC and XMCT emission mechanisms^[19, 33, 44]图 6 有机-无机杂化 Cu 基卤化物发光调控示意图^[22, 26, 43, 45]Fig. 6 Hybrid Cu-based organic-inorganic halide luminescence regulation diagram^[22, 26, 43, 45]

性为调控有机-无机杂化 Cu 基卤化物的发光特性提供了多种设计策略。

常见含 N 的有机阳离子包括四烷基铵有机阳离子, 其可大致描述为一个具有大半径、非极性、带正电、不反应等特点的整体, 可稳定无机阴离子模块, 消除阴离子团簇之间的相互作用, 从而有利于有机-无机杂化 Cu 基卤化物的高效发射^[33]。Chen 等^[45]研究了一价铜的配位数与四烷基铵有机阳离子链长之间的关系, 通过改变烷基链长度可得到多种结构的材料, 实现多种颜色的发光, 光谱几乎覆盖整个可见光区域。此外, 还有 (MA)₄Cu₂Br₆^[29]、(TBA)CuCl₂、(TBA)CuBr₂^[38]、(C₁₆H₃₆N)CuI₂^[37]、(C₄H₉)₄NCuCl₂^[21]、(TBA)₂Cu₂I₄^[41]、(PTMA)₃Cu₃I₆^[23]、(MA)₂Cu₂Cl₃^[31]、(MA)₄Cu₂X₄(X=Br、I)^[46]、(TPA)CuBr₂、(TPA)₂Cu₄Br₆^[33]、 α - and β -Gua₃Cu₂I₅^[47]、(C₁₂H₃₀N₂)₂Cu₆Cl₁₀、(C₆H₁₅N)₂CuX₃(X = Br、I)^[48]、(C₄H₁₀N)₄Cu₄I₈^[49]、(DMAP)Cu₃I₄^[44]、(C₈H₁₄N₂)CuX₃(X = Cl、Br、I)、(C₈H₁₄N₂)CuCl₃·H₂O^[50]等涉及含 N 有机阳离子的有机-无机杂化 Cu 基卤化物被报道, 这些有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有丰富的发光颜色和高 PLQY, 其中部分能实现单组分白光发射。常见含 P 的有机阳离子包括四烷基磷以及带苯环的含 P 有机阳离子等, 涉及的有机-无机杂化 Cu 基卤化物包括 (Ph₄P)CuCl₂、(Ph₄P)CuBr₂^[51]、(Bmpip)₂Cu₂Br₄^[24]、(C₂₀H₂₀OP)CuCl₂^[52]、(MTP)₂CuI₃、 α - β -(MTP)₂Cu₄I₆^[53]、(TEP)₂Cu₂Br₄、(TEP)₂Cu₄Br₆^[54]、 α - β -(MePh₃P)₂CuI₃^[18]、 α - β - γ -(BuPh₃P)₂Cu₂I₄^[55]等。其中四烷基磷与无机阴离子组成的有机-无机杂化 Cu 基卤化物中多数材料为绿光、黄光和橙光发射。相对于含 N、P 有机阳离子, 含 S 有机阳离子的有机-无机杂化 Cu 基卤化物报道较少。含 S 分子容易与 Cu 产生配位, 在配位型有机-无机杂化 Cu 基卤化物中有报道, 例如 Troyano 等^[56]报道了包含 Cu₂L₂(TAA)₄ 在内的 6 种含 Cu-S 配位键的配位型有机-无机杂化 Cu 基卤化物。

除含 N、P、S 的大分子有机阳离子外, 一些冠醚(如 18C6 等)或 DMSO 等有机物由于其具有特定的空间排列以及丰富的氧和氢原子, 表现出强烈的分子相互作用, 包括氢键以及卓越的碱金属配位能力, 使之很容易与碱金属(Na、K、Cs 等)配位, 之后可一起在有机-无机杂化 Cu 基卤化物中占据 A 位有机阳离子的位置^[20, 28, 43, 57]。以 18C6 为例, 其在参与有机-无机杂化金属卤化物形成中具有明显优势, 包括精确的离子选择性、优越的晶格稳定性, 以及提高空气和环境稳定性。Ye 等^[43]利用 18-冠-6

醚分别与 K、Na、Cs 进行配位后共同占据有机-无机杂化 Cu 基卤化物的 A 位, 实现了 1D 单冠配位结构到 0D 双冠、三冠配位结构的转变, 表现出各异的结构和光学性质, 实现了对材料结构的精确调控。虽然有机阳离子配体分别具有独特的优点, 但含氮有机阳离子配体往往容易导致结构不稳定, 而含磷有机阳离子配体涉及复杂的合成工艺, 含硫有机阳离子配体不易合成, 这限制了材料经济高效的生产和应用, 需要我们继续探索更合适的有机阳离子来丰富有机-无机杂化 Cu 基卤化物体系。

3.2 阴离子种类和结构影响发光性质

有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有丰富多彩的无机阴离子结构, 无机阴离子结构对材料发光性质存在很大影响, 可影响材料的能带结构、荧光激发和发射特性, 使得光物理性质主要取决于无机组分的固有光物理特性。在有机-无机杂化 Cu 基卤化物材料不同的配位几何结构中卤化物离子的类型及其与铜的相互作用在很大程度上可决定这些材料的光学性质, 例如, I⁻相对于 Cl⁻和 Br⁻具有较大的离子半径和低的电负性, 可提供更宽的光谱范围和更强的发光^[39]。

在有机阳离子相同的情况下, 不同的无机阴离子导致丰富的发光效果, Yang 等^[39]以 (C₂₁H₂₂P)⁺ 为有机阳离子分别合成了 2 种 (C₂₁H₂₂P)₂(CuBr₃)·H₂O 和 (C₂₁H₂₂P)₂(CuI₃)·0.62H₂O, 2 种单晶阴离子部分分别为 (CuBr₃)²⁻ 和 (CuI₃)²⁻, 分别发绿光和青光。Lian 等^[38]报道了 2 种 0D 有机铜卤化物 (TBA)CuX₂(X = Cl、Br), 两者阴离子结构都为二配位 (CuX₂)⁻, 从 (CuCl₂)⁻ 到 (CuBr₂)⁻, 发光颜色从绿色到天蓝色发射。Deng 等^[22]以 (C₁₃H₂₄N)⁺ 为有机阳离子合成了一系列有机-无机杂化 Cu 基卤化物, 分别具有不同的阴离子结构, 即单体 (CuI₃)²⁻ (1)、二聚体 (Cu₂I₄)²⁻ (2)、三聚体 (Cu₃I₆)³⁻ (3) 和四聚体 (Cu₄I₆)²⁻ (4), 随着无机聚集体增加, 带隙逐渐减小, 实现了从蓝色(1)、青色(2)、红色(3)到黄色(4)几乎覆盖整个可见光谱的发光颜色, 不同阴离子的有机-无机杂化 Cu 基卤化物单晶呈现不同的发光性质。

3.3 晶体取向影响发光性质

单晶的取向为有机阳离子和无机阴离子单元的不同排列和堆积模式。单晶的不同取向影响有机阳离子和无机阴离子的空间排列, 其与无机骨架向有机阳离子的电荷转移方向等密切相关, 从而影响单晶的结构和发光性质。Wu 等^[26]通过调节有机与无机部分的空间排列实现超宽的可调光谱。通过合成并研究了 3 种新的 0D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物

异构体, 分别为 α - β - γ -(BuPh₃P)₂Cu₂I₄, 都具有相同的边共享(Cu₂I₄)²⁻单元, 但阴离子取向不同。 α 和 β 取向单晶表现明亮的蓝光和橙光。而正交相 γ 取向单晶相比晶格体积更大, 显示出鲜艳的红色发光。Qi 等设计合成了一对宽带激发的高能发射异构体, 即 α - β -(MePh₃P)₂CuI₃。结构分别包含规则和扭曲的(CuI₃)²⁻三角形, 表现蓝色和青色发射。晶体结构中存在缺陷也可导致不同的发光性质, 通过改变摩尔比和溶剂合成, 得到 4 种结构相同但发光性能不同的产物(C₂₁H₂₂P)(Cu₂I₄)_{0.5} 分别发蓝光、白光、黄光和绿光, 相同结构但发光性质不同归因其缺陷不同导致的, 通过缺陷填充可以实现发光转变^[39]。

3.4 溶剂响应影响结构和发光性质

有机-无机杂化 Cu 基卤化物存在溶剂响应, 多种多样的结构可以通过溶剂响应实现结构之间的转变。0D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物中孤立的阴离子更容易接触到溶剂分子, 所以相对于 1D 和 2D 有机-无机杂化 Cu 基卤化物来说更容易发生溶剂响应。有机-无机杂化 Cu 基卤化物相对柔软的晶格使之对外界刺激比较敏感, 溶剂会影响晶格中 Cu⁺与卤素

离子的组装与配位, 从而改变材料维度、结晶度和稳定性等, 进而改变其发光性质。An 等^[33]报道, 在外部水刺激下, 青光(TPA)CuBr₂ 可以转变为橙光(TPA)₂Cu₄Br₆, 随着异丙醇中水比例的增加, 对应(TPA)₂Cu₄Br₆ 的含量增加, 橙色发光逐渐增强, 如图 7a 所示。(C₁₉H₁₈P)₂CuI₃ 接触甲醇后可实现到(C₁₉H₁₈P)₂Cu₄I₆ 的相变也涉及溶剂响应, 甲醇作用下稍微扭曲的三角平面(CuI₃)²⁻单元通过共享边连接形成(Cu₄I₆)²⁻簇, 接触热乙醇可实现反向相变, 通过甲醇和乙醇共同作用即可实现可逆相变, 如图 7b 所示^[58]。Poppy 等^[54]研究在甲醇、过量有机原料 TEPBr 作用下实现(TEP)₂Cu₂Br₄ 和(TEP)₂Cu₄Br₆ 的可逆转变。除溶剂响应外, 有些材料对温度比较敏感, 存在热响应。Wu 等^[47]报道了一种热响应现象, 在 60 °C 加热和冷却下可以实现蓝光 α -Gua₃Cu₂I₅ 与黄绿光 β -Gua₃Cu₂I₅ 之间的可逆相变, 如图 7d 所示。

有机-无机杂化 Cu 基卤化物结构具有多样性, 受到外部刺激如溶剂、温度、压力、湿度等可以诱导可逆或不可逆的结构变化。通过精确选择不同类型、极性及其配位能力的溶剂, 可以实现不同结构间的转

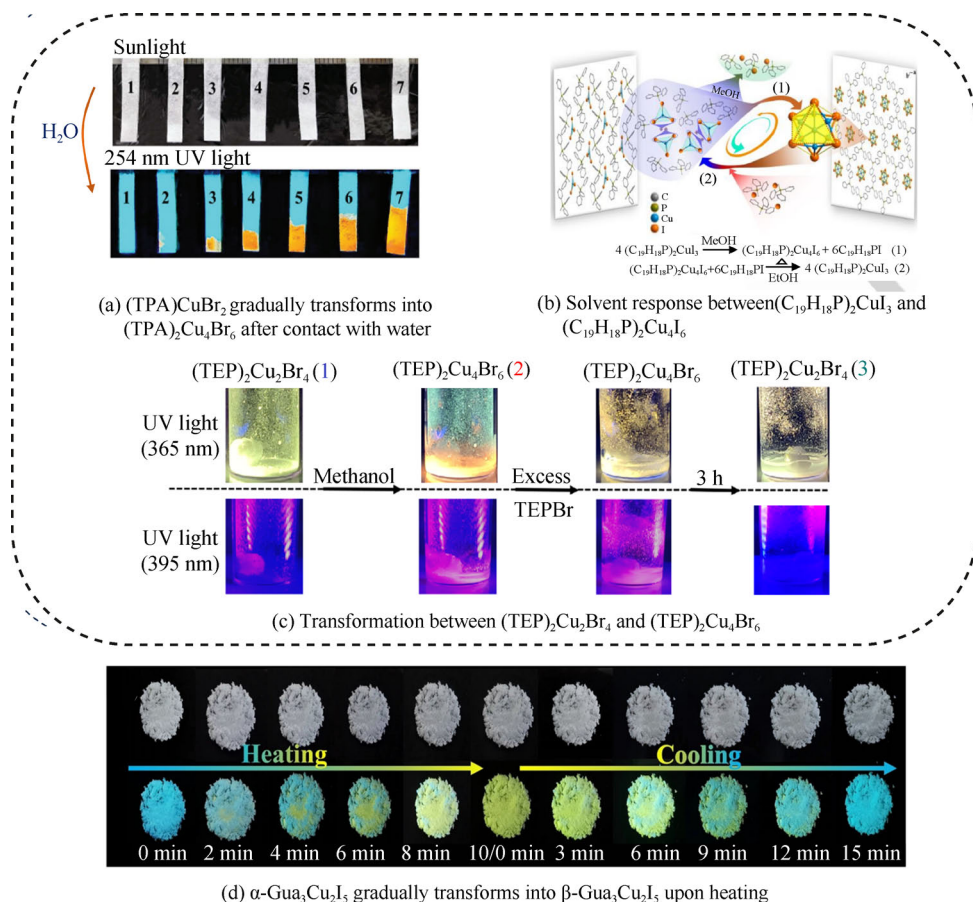


图 7 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的溶剂响应和热响应现象^[33, 47, 54, 58]

Fig. 7 Solvent-responsive and thermo-responsive behavior of organic-inorganic hybrid Cu-based halides^[33, 47, 54, 58]

变,丰富了有机-无机杂化 Cu 基卤化物的结构和光学性质,这种丰富多彩的光学性质使有机-无机杂化 Cu 基卤化物在防伪、多重加密等领域有潜在应用。

4 有机-无机杂化 Cu 基卤化物的应用

4.1 白光 LED 照明

有机-无机杂化金属卤化物发光具有宽带发射、高 PLQY 的特点,利于产生高效暖白光发射,很多有机-无机杂化 Cu 基卤化物单晶可以实现单组分白光发射。同时有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有从蓝光到近红外光丰富的发光颜色,可以与其他材料混合,进行颜色互补,实现白光发射。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有原料价格低廉、制备方法简便、溶液工艺可加工性高以及可调的光学性质等优点,利于制备柔性、大面积、低成本的 WLED 薄膜。表 1 统计了以有机-无机杂化 Cu 基卤化物作为发光材料

封装的白光 LED 器件性能,证明了其在白光 LED 照明领域的潜在应用。图 8a 为使用 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 与 $(\text{DTA})_2\text{Cu}_2\text{I}_4$ 粉末样品混合制备的工作器件的照片,最终发白光,其显色指数高达 85.7^[59];图 8b 绿光 $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{CuBr}_3$ 、蓝光 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 以及商业红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 被混合后涂覆在 275 nm 芯片上,以制造 WLED 器件,其 CIE 色坐标为(0.28, 0.27)^[50]。有研究将 $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{Cu}_2\text{I}_4$ 涂覆在 315 nm 的紫外芯片上制备单组分白光 LED,所得的电致发光光谱如 8c 所示^[40]。所制备的器件在 30 mA 的电流下显示出纯白光发射,此白光 LED 显示出 92.2 的高显色指数,色坐标为(0.33, 0.35),超接近标准白光色坐标(0.33, 0.33)。表 1 统计了目前已经报道的一些以有机-无机杂化 Cu 基卤化物封装获得的白光 LED 器件色坐标和色温,目前纯白光发射的有机-无机杂化 Cu 基卤化物材料还无报道,值得进一步探索。

表 1 以有机-无机杂化 Cu 基卤化物封装获得的白光 LED 器件性能统计

Table 1 Corresponding performance of white LED device based on organic-inorganic hybrid cuprous halides

Organic-inorganic hybrid Cu-based halide	Color coordinates	Color temperature/K	References
$(18\text{-crown-6})_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cu}_4\text{I}_6$	(0.324 5, 0.341 1)	5859	[20]
MA_2CuCl_3	(0.35, 0.37)	5000	[31]
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{Cu}_2\text{I}_4$	(0.33, 0.35)	5648	[40]
$(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{CuBr}_3$	(0.28, 0.27)	10 031	[50]
$(\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N})_2\text{Cu}_5\text{Br}_7$	(0.36, 0.32)	4502	[48]
$(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})\text{CuI}_2$	(0.329, 0.334)	5645	[35]
$[(\text{AMTA})(18\text{C}6)]_2\text{Cu}_2\text{I}_4$	(0.31, 0.36)	6339	[60]

4.2 X-射线成像

闪烁体材料具有广泛的应用,可应用在安全检查、医疗成像和科学研究等方面^[32]。传统的无机闪烁体材料包括 $(\text{CsI}:\text{Tl} \approx 54000 \text{ 光子/MeV})$ 、 $(\text{LaBr}_3 : \text{Ce} \approx 61000 \text{ 光子/MeV})$ 和 $\text{CdWO}_4(\text{CWO} \approx 20000 \text{ 光子/MeV})$ 等^[19]。传统闪烁体材料存在合成条件复杂、需要高温、不环保等缺点,而有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有原料价格低廉、合成方法简单、环保等优点,同时具有较高性能而被广泛关注。表 2 统计了一系列具有高光产额和低检测限的有机-无机杂化 Cu 基卤化物。有机-无机杂化 Cu 基卤化物被广泛应用在 X 射线成像方面,将 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ 制备成陶瓷片后用于 X 射线成像,可以清晰地观察到微芯片的内部电路细节,如图 8d 所示^[19]。据报道,目前,具有最高光产额的有机-无机杂化 Cu 基卤化物为 $(\text{TEA})_2\text{Cu}_2\text{I}_4$,其光产额达 115000 光子/MeV^[36]。

4.3 其他

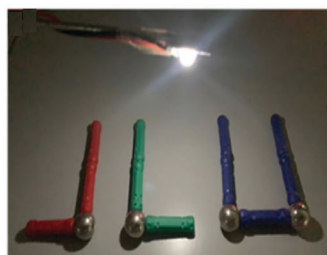
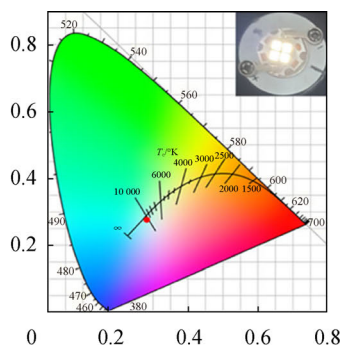
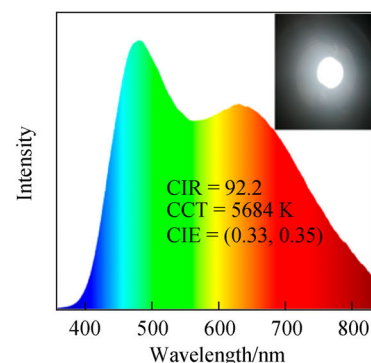
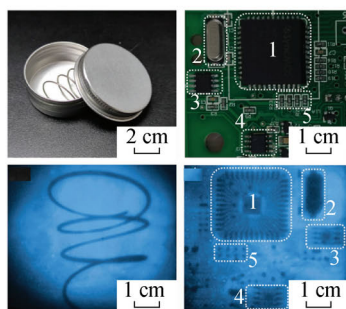
由于有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有低成本合成、溶液工艺可加工性高以及丰富的结构、可调的

光学性质,其应用领域有很多,除了 WLED 和 X 射线检测外还有近红外夜视成像、防伪等。传统近红外材料包括 Cr^{3+} 作为激活剂的固态荧光粉可以实现宽带近红外发射特性,但 Cr^{3+} 的 3d-3d 禁阻跃迁导致的光吸收效率低,外量子效率(EQE)较低,需要探索其他近红外光材料,金属卤化物逐渐进入人们视线^[28]。之前报道的 NIR 发光金属卤化物,包括掺杂基于镧系离子的金属卤化物、双钙钛矿等合成工艺比较复杂^[65-66]。有机-无机杂化 Cu 基卤化物单组分材料可实现近红外发光。Yang 等^[28]报道了一种有机-无机杂化 Cu 基卤化物 $[\text{Na}_2(\text{DMSO})_8]\text{Cu}_4\text{Br}_6$,揭示了其在夜视中的潜在应用。其成功制造了一种能够发射宽带近红外光的 LED,使用近红外相机能够在黑暗中有效拍摄糖果、水果和电路板的照片,如图 8g 所示。有机-无机杂化 Cu 基卤化物具有溶剂响应、热响应等,使之可广泛应用在防伪领域。Zang 等^[67]用 $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P})_2\text{Cu}_4\text{Br}_6$ 来设计数字加密信息传输系统的详细生产工艺及其双重防伪示意图,可以实现加密、双色、多模式防伪,如 8f 所示。

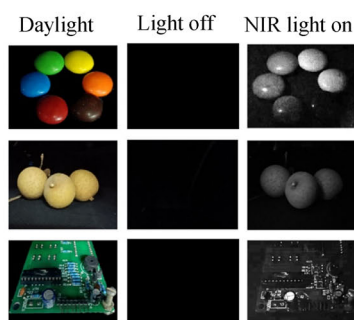
表 2 有机-无机杂化 Cu 基卤化物用于 X 射线应用性能统计

Table 2 Performance of X-ray Application based on organic-inorganic hybrid cuprous halides

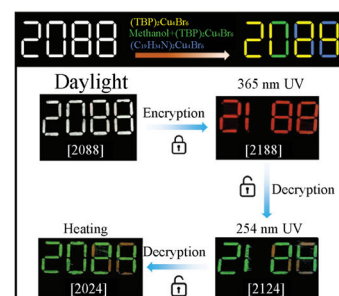
Organic-inorganic hybrid Cu-based halide	Light yield/(photons·MeV ⁻¹)	Detection limit/(nGyair s ⁻¹)	References
(TBA)CuCl ₂	23 373		[38]
(TBA)CuBr ₂	24 134		[38]
C ₉ H ₂₀ NCuBrI	25 000	40.4	[32]
(C ₈ H ₂₀ N) ₂ Cu ₂ Br ₄	91 300	52.1	[19]
(Bmpip) ₂ Cu ₂ Br ₄	16 000	710	[24]
PPh ₄ CuBr ₂	5 000	6 30	[24]
Cu ₄ I ₆ (L ₁) ₂ (L ₁ = 1-propyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium)	32 600	96.4	[61]
Cu ₄ I ₆ (L ₂) ₂ (L ₂ = 4-dimethylamino-1-ethylpyridinium)	30 500	102.1	[61]
C ₁₂ H ₂₈ NCuCl ₂	36 506		[62]
TPA ₂ Cu ₂ I ₄	40 124	126	[63]
β-(MePh ₃ P) ₂ CuI ₃	16 193	47.97	[18]
(C ₆ H ₁₅ N) ₂ CuI ₃	79 770 ± 1 200	401.4	[48]
(C ₆ H ₁₅ N) ₂ CuBr ₃	55 700 ± 900	50.8	[48]
(C ₁₂ H ₃₀ N ₂) ₂ Cu ₆ Cl ₁₀	42 300 ± 700	72.1	[48]
(AMP) ₂ Cu ₂ Br ₄	92 400	121	[36]
(TEA) ₂ Cu ₂ I ₄	115 000	167	[64]

(a) A typical photo of the working device of WLED (prepared using a powder sample of Cs₃Cu₂I₅ and (DTA)₂Cu₂I₄ with a molar ratio of 1:2.8)(b) WLED coordinates according to the International Commission on Illumination (inset shows a photo of a WLED prepared by mixing (C₈H₁₄N₂)CuBr₃ with other samples)(c) Electroluminescence spectrum of WLED prepared from [(C₃H₇)₄N]₂Cu₂I₄; and inset shows a photo of the WLED

(d) X-ray imaging of aluminum sample boxes containing iron springs and X-ray image of a 3.5 cm diameter circuit board



(e) Photos taken under natural light with a visible light camera, and photos taken with a near-infrared camera when the near-infrared LED is off and on



(f) Diagram of digital encrypted information transmission system and dualanti-counterfeiting

图 8 有机-无机杂化 Cu 基卤化物在白光 LED、X 射线成像、近红外夜视成像、防伪方面的应用[19, 28, 40, 50, 59, 67]

Fig. 8 Applications of organic-inorganic hybrid Cu-based halides in white leds, X-ray imaging, near-infrared night vision imaging, and anti-counterfeiting[19, 28, 40, 50, 59, 67]

5 结论与展望

近年来,研究者们研究报道了众多新型有机-无机杂化Cu基卤化物,本文讨论和总结了有机-无机杂化铜基卤化物的不同的合成方法、结构、光学性质和其在白光LED照明、X射线成像、近红外夜视成像以及防伪等领域的应用。有机-无机杂化Cu基卤化物具有以下特性:1)简单的合成方法:包括溶剂挥发法、水热法、冷却结晶法、反溶剂法以及研磨、超声等更简便的方法,为合成多不同结构的有机-无机杂化Cu基卤化物提供基础,溶液可加工性使之在众多应用中富有潜力。2)众多复杂的发光机理:包括STE发射、CC发射、M/XLCT、XMCT、MC的 $d^9s^1 \rightarrow d^{10}$ 跃迁等,复杂的发光机理赋予有机-无机杂化Cu基卤化物迷人的光学性质。3)丰富可调的结构和光学性质:包括含N、P、S等多种多样有机阳离子和含不同卤素配位的多种无机阴离子团簇组合形成不同维度(0D、1D、2D)、各式各样的结构,涉及从蓝光到近红外发光可调的光学特性。

有机-无机杂化Cu基卤化物材料用于X射线成像的传统薄膜存在颗粒聚集、透明度低的问题,在一定程度上限制了其在X射线成像中的实际应用^[53]。有机-无机杂化Cu基卤化物实现透明闪烁体对于材料实现高分辨率X射线成像至关重要。玻璃材料具有高的光学透明度和可加工性,通过将材料做成玻璃可实现这一点,并且有机-无机杂化Cu基卤化物熔点较低,在较低温度下即可实现晶体到玻璃相的转变。有机-无机杂化Cu基卤化物玻璃可结合材料优异的光学性能和玻璃的可加工性,具有广阔的研究空间^[68]。

本文详细比较了维度结构、有机阳离子种类和大小、无机阴离子种类、卤素种类、晶体取向等对有机-无机杂化铜基卤化物单晶的发光性质的影响,讨论了有机-无机杂化Cu基卤化物的复杂结构和发光性能之间的构效关系。在未来对有机-无机杂化Cu基卤化物的研究上,给出以下建议:1)以特定性能为目标进行结构设计和合成。单晶的结构影响发光性质和用途,在未来对有机-无机杂化Cu基卤化物的探索中,为了获得性能优异、用途广泛的有机-无机杂化Cu基卤化物,建议以获得目标性能为出发点进行设计合成其结构。2)对机理进行更深入的探索。目前由于有机-无机杂化铜基卤化物发光机理复杂多样,在以往的报道中,对金属到有机配体电荷转移和卤素到有机配体电荷转移的发光机理目

前讨论的还不清晰,未来在机理部分还可以进行更深入的讨论。3)增加对有机-无机杂化Cu基卤化物玻璃的研究。0D杂化金属卤化物发光玻璃在形成的过程中保留了晶体对应物的骨架连通性和配位模式,在光电应用中展现出丰富的光学性质,目前有机-无机杂化铜基卤化物在玻璃上有报道,如Li等^[53]报道了高稳定性和优异闪烁性能的玻璃陶瓷闪烁材料M3-G-C等,有机-无机杂化Cu基卤化物玻璃具有丰富的发光特性,但目前研究较少,未来可以丰富在有机-无机杂化Cu基卤化物玻璃领域的研究。4)丰富有机-无机杂化Cu基卤化物应用,对于白光WLED、X射线成像,需要通过更多新体系的尝试来探索实际应用的价值;对于近红外夜视成像,目前,近红外发光的有机无机杂化Cu基卤化物报道很少,未来可探索更多的近红外发光材料,以获得具有优异性能的近红外夜视成像材料。

参考文献:

- [1] ASENSIO Y, BAHMANI JALALI H, MARRAS S, et al. Circularly polarized photoluminescence in chiral hybrid organic-inorganic manganese halide perovskites: From bulk materials to exfoliated flakes[J]. *Adv Opt Mater*, 2024, 12(21): 2400554.
- [2] AFROZ M A, SINGH A, GUPTA R K, et al. Design potential and future prospects of lead-free halide perovskites in photovoltaic devices[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(25): 13133-13173.
- [3] PAN J, SUN A H, HAN S D, et al. Low-dimensional lead(II) halides with *in situ* generated tripyridine-derivatives as counteranions: Synthesis, structures and properties[J]. *J Clust Sci*, 2017, 28(5): 2669-2679.
- [4] ZHOU J, LI M Z, NING L X, et al. Broad-band emission in a zero-dimensional hybrid organic [PbBr₆] trimer with intrinsic vacancies[J]. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(6): 1337-1341.
- [5] CHENG P F, WU T, LIU J X, et al. Lead-free, two-dimensional mixed germanium and tin perovskites[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(10): 2518-2522.
- [6] WU L K, FENG Y, WANG Z J, et al. Metal-dependent structural phase transition and dielectric response in two organic-inorganic hybrids of [C₄H₁₀N]₂ [SbCl₃] and [C₄H₁₀N]₃ [BiCl₆][J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 142: 109641.
- [7] MOUSDIS G A, GANOTOPOULOS N M, BARKAOUI H, et al. One-dimensional organic-inorganic hybrid materials based on antimony[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2017, 2017(28): 3401-3408.
- [8] WU Z Y, LIU X T, JI C M, et al. Above-room-temperature switching of quadratic nonlinear optical properties in a Bi-halide organic-inorganic hybrid[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(35): 9532-9536.
- [9] LV J N, ZHANG J, LIU Y M, et al. Zero-dimensional hybrid tin halides with stable broadband light emissions[J]. *Dalton Trans*, 2024, 53(10): 4698-4704.
- [10] YUN X Y, NIE J H, HU H L, et al. Zero-dimensional tellurium-based organic-inorganic hybrid halide single crystal with yellow-orange emission from self-trapped excitons[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(1): 46.
- [11] DEV A V, BASAVARAJAPPA M G, DESHPANDE S S, et al.

- Thermally induced reversible fluorochromism by self-trapped excitonic emission in a two-dimensional hybrid copper(I)-halide single crystal[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(12): 5912–5921.
- [12] WANG Y L, ZHOU T R, CHEN J, et al. Zero-dimensional organic–inorganic hybrid zinc halides for multiple applications in anti-counterfeiting, X-ray imaging and white LEDs[J]. *Adv Opt Mater*, 2024, 12(7): 2301864.
- [13] WANG W, ZHANG X Y, LIAO H R, et al. Achieving luminous efficiency enhancement and near-infrared emission in moisture-stable 0D zinc-based halides[J]. *Laser Photonics Rev*, 2025, 19(4): 2401585.
- [14] LIAN L Y, XIONG D M, FAN Y H, et al. Water-assisted rapid evaporation synthesis of transparent and multicolor luminescent lanthanide-based metal halide glasses for high-resolution X-ray imaging[J]. *Adv Funct Mater*, 2025: e23727.
- [15] SU B B, GENG S N, XIAO Z W, et al. Highly distorted antimony(III) chloride $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ dimers for near-infrared luminescence up to 1070 nm[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(33): e202208881.
- [16] SUN M J, WANG C, WANG H, et al. Lead-free zero-dimensional Zn-based metal halides of highly efficient blue luminescence from self-trapping exciton[J]. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14(18): 4365–4371.
- [17] ZHAO H Y, WANG Q J, WEN Z Y, et al. Excitation wavelength-dependent fluorescence of a lanthanide organic metal halide cluster for anti-counterfeiting applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(52): e202316336.
- [18] QI J L, GUO Y, WU J J, et al. Near ultraviolet-excitabile cyan-emissive hybrid copper(I) halides nonlinear optical crystals with near-unity photoluminescence quantum yield and high-efficiency X-ray scintillation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(39): e202407074.
- [19] SU B B, JIN J C, HAN K, et al. Ceramic wafer scintillation screen by utilizing near-unity blue-emitting lead-free metal halide $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$ [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(5): 2210735.
- [20] HUANG J L, SU B B, SONG E H, et al. Ultra-broad-band-excitabile Cu(I)-based organometallic halide with near-unity emission for light-emitting diode applications[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(12): 4382–4389.
- [21] PENG H, WANG X X, TIAN Y, et al. Water-stable zero-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCuCl}_2$ single crystal with highly efficient broadband green emission[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(28): 6639–6647.
- [22] DENG Y J, ZHU Y K, ZHAO X D, et al. Near-full-spectrum emission control in copper(I) iodides *via* inorganic structural engineering within a single-cation host[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(41): e202514416.
- [23] LIAN L Y, ZHANG T J, DING H Y, et al. Highly luminescent zero-dimensional organic copper halide with low-loss optical waveguides and highly polarized emission[J]. *ACS Mater Lett*, 2022, 4(8): 1446–1452.
- [24] XU T T, LI Y Y, NIKL M, et al. Lead-free zero-dimensional organic-copper(I) halides as stable and sensitive X-ray scintillators[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(12): 14157–14164.
- [25] LIU X, YANG L, LI B H, et al. Halogen engineering and solvent-induced strategies regulate structural transitions and luminescence switching of hybrid copper(I) halides[J]. *Inorg Chem*, 2025, 64(5): 2567–2573.
- [26] WU J J, HUANG Q F, FU Y F, et al. Phase engineering for achieving full-color tunable emission from blue to red and multi-level information security in isomeric hybrid copper halides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(29): e202506748.
- [27] CHEN H Z, WANG D L, HOU R X, et al. Efficient single-phase tunable dual-color luminescence with high quantum yield greater than 100% for information encryption and LED applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(8): 10325–10334.
- [28] YANG X, QAID S M H, WANG B Q, et al. Broadband near-infrared emission from 0D hybrid copper halides[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(45): 18591–18598.
- [29] PENG H, YAO S F, GUO Y C, et al. Highly efficient self-trapped exciton emission of a $(\text{MA})_4\text{Cu}_2\text{Br}_6$ single crystal[J]. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11(12): 4703–4710.
- [30] LI Y H, ZHENG R, FU Z H, et al. Crystal structure and optical properties of *in situ* synthesized organic–inorganic hybrid metal halides[J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 139: 109339.
- [31] MENG X, JI S J, WANG Q J, et al. Organic–inorganic hybrid cuprous-based metal halides for warm white light-emitting diodes[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(31): 2203596.
- [32] MAO P, TANG Y A, WANG B H, et al. Organic–inorganic hybrid cuprous halide scintillators for flexible X-ray imaging[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(19): 22295–22301.
- [33] AN R, HAO J Y, SONG S Y, et al. Multi-responsive 0D organic–inorganic hybrid cuprous bromides constructed *via* ultra-facile approaches for multimodal luminescent anti-counterfeiting[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(12): 2202596.
- [34] MENSAH A, SHAO J J, NI J L, et al. Recent progress in luminescent Cu(I) halide complexes: A mini-review[J]. *Front Chem*, 2022, 9: 816363.
- [35] LI X H, ZHANG Y J, GONG P F, et al. Blue-light-excitabile yellow emissive one-dimensional hybrid copper(I) iodide for white-light-emitting diode and methanol sensing application[J]. *Inorg Chem*, 2025, 64(15): 7682–7689.
- [36] LIN N, XIAO L, WU Y S, et al. 2D cuprous halide scintillator with dual excitation-dependent and thermochromic luminescence toward multifunctional optoelectronic applications[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(43): e01560.
- [37] LIAN L Y, ZHANG P, LIANG G J, et al. Efficient dual-band white-light emission with high color rendering from zero-dimensional organic copper iodide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22749–22756.
- [38] LIAN L Y, WANG X, ZHANG P, et al. Highly luminescent zero-dimensional organic copper halides for X-ray scintillation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(29): 6919–6926.
- [39] YANG L, LI Y N, LIU X, et al. Halogen and solvent effects induced structural transformation and isostructural luminescence regulation in copper-based hybrid halides[J]. *Chem Commun*, 2025, 61(36): 6619–6622.
- [40] PENG H, TIAN Y, WANG X X, et al. Pure white emission with 91. 9% photoluminescence quantum yield of $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{Cu}_2\text{I}_4$ out of polaronic states and ultra-high color rendering index[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(10): 12395–12403.
- [41] PENG H, XIAO Y H, TIAN Y, et al. Dual self-trapped exciton emission of $(\text{TBA})_2\text{Cu}_2\text{I}_4$: Optical properties and high anti-water stability[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(44): 16014–16021.
- [42] FANG S F, DU A X, ZHOU B, et al. Regulation of self-trapped excitons in an organic–inorganic hybrid Cu(I) halide with mixed halogens for use in advanced anticounterfeiting[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(8): 2202952.
- [43] YE Y J, DI Y M, ZHOU J H, et al. Crown ether-assisted alkali-metal copper(I) iodide supramolecular scintillators with near-unity emission for ultrahigh-resolution X-ray imaging[J]. *Adv Funct Mater*, 2025,

- 35(33): 2425349.
- [44] HAN K, ZHANG S, JIN J C, et al. Lattice distortion promoting wavelength-tunable emissions in Cu(I)-based halides for thermography and anti-counterfeiting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(32): e202504406.
- [45] CHEN S Q, GAO J M, CHANG J Y, et al. Family of highly luminescent pure ionic copper(I) bromide based hybrid materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(19): 17513–17520.
- [46] WEN R, MA X J, ZHANG K, et al. One-dimensional perovskite-like Cu(I)-halides with ideal bandgap based on quantum-well structure[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(22): 8521–8528.
- [47] WU J J, GUO Y, QI J L, et al. Multi-stimuli responsive luminescence and domino phase transition of hybrid copper halides with nonlinear optical switching behavior[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(18): e202301937.
- [48] HE X F, ZHANG S, WANG Y Z, et al. Halogen engineering in copper(I) halide glass scintillators for improved light yield and X-ray imaging resolution[J]. *Adv Funct Mater*, 2025: e21093.
- [49] SHEN C Y, CHEN H Z, XU L Y, et al. Ultra-broad-band-excitable Cu-based halide ($C_4H_{10}N$)₄Cu₄I₈ with high stability for LED applications[J]. *Inorg Chem*, 2024, 63(6): 3173–3180.
- [50] ZHOU T R, WANG Y L, ZHANG H, et al. Syntheses, structures, and photoluminescence of copper-based halides[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(19): 7376–7384.
- [51] POPY D A, CREASON T D, ZHANG Z, et al. Electronic structures and optical properties of (Ph₄P)MX₂ (M = Cu, Ag; X = Cl, Br)[J]. *J Solid State Chem*, 2022, 316: 123626.
- [52] HUANG D, CAO C, CHENG H M, et al. Zero-dimensional organic-inorganic hybrid cuprous halide of (C₂₀H₂₀OP)CuCl₂ with high anti-water stability[J]. *Mater Today Chem*, 2024, 37: 102010.
- [53] LI B H, JIN J C, LIU X, et al. Multiphase transformation in hybrid copper(I)-based halides enable improved X-ray scintillation and real-time imaging[J]. *ACS Mater Lett*, 2024, 6(4): 1542–1548.
- [54] POPY D A, SINGH Y, TRATSIK Y, et al. Stimuli-responsive photoluminescent copper(I) halides for scintillation, anticounterfeiting, and light-emitting diode applications[J]. *Aggregate*, 2024, 5(5): e602.
- [55] GUO Y, FU Y F, WU J J, et al. Multiple stimuli dual-optical mode responsive hybrid copper(I) halides for advanced anti-counterfeiting and information encryption[J]. *Inorg Chem Front*, 2025, 12(5): 1909–1917.
- [56] TROYANO J, PERLES J, AMO-OCHOA P, et al. Strong luminescent copper(I) halide coordination polymers and dinuclear complexes with thioacetamide and N, N'-donor ligands[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(10): 1809–1817.
- [57] WU Y F, WEI R H, SHAO M H, et al. Charge transfer regulation toward organic copper iodides with tunable and multiswitchable full-color luminescence[J]. *Chem Mater*, 2025, 37(23): 9569–9580.
- [58] AN R, WANG Q S, LIANG Y, et al. Reversible structural phase transitions in zero-dimensional Cu(I)-based metal halides for dynamically tunable emissions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(1): e202413991.
- [59] LIU F, MONDAL D, ZHANG K, et al. Zero-dimensional plate-shaped copper halide crystals with green-yellow emissions[J]. *Mater Adv*, 2021, 2(11): 3744–3751.
- [60] ZHANG R Y, ZHU T, ZHANG J, et al. A single-component white-light-emitting hybrid copper(I) halide constructed using a supramolecular cation for WLEDs[J]. *Dalton Trans*, 2025, 54(38): 14359–14366.
- [61] HE T Y, ZHOU Y, YUAN P, et al. Copper iodide inks for high-resolution X-ray imaging screens[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(3): 1362–1370.
- [62] JU D X, ZHOU M, RAN P, et al. Melt-processable and thermally driven self-healing luminescent Cu(I) hybrid metal halides[J]. *ACS Mater Lett*, 2023, 5(11): 2978–2986.
- [63] LV H C, SHAO W Y, CHEN H F, et al. Ultra-broad emission copper halide scintillator-based X-ray imager[J]. *Adv Sci*, 2025, 12(4): 2405995.
- [64] WANG B, WANG Y L, LYU P B, et al. Lead-free (TEA)₂Cu₂I₄ scintillators with ultrahigh light yield enabling flexible fiber-based signal transmission[J]. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16(51): 12997–13006.
- [65] ARFIN H, KAUR J, SHEIKH T, et al. Bi³⁺-Er³⁺ and Bi³⁺-Yb³⁺ codoped Cs₂AgInCl₆ double perovskite near-infrared emitters[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(28): 11307–11311.
- [66] LI X, SHEN X Y, LU M, et al. Wide-coverage and efficient NIR emission from single-component nanophosphors through shaping multiple metal-halide packages[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(14): e202217832.
- [67] ZANG Z G, YANG X, YANG X Y, et al. Excitation-wavelength-induced dual-band fluorescence of copper halides for multi-mode encryption and anti-counterfeiting applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2025, 13(12): 2403177.
- [68] WANG Y Y, CHENG X X, YANG B B, et al. Low-melting perovskite glass for multimodal anti-counterfeiting and X-ray imaging[J]. *Adv Opt Mater*, 2025, 13: 2401950.

作者贡献声明:

李微: 论文构思、软件使用、验证、整理图表和撰写初稿
魏忆: 论文构思、监督指导、审阅与修订
廖寒蕊: 负责分析/综合数据并推导结论
马晗: 负责调查研究
孙瑾璇: 负责数据管理、整理图表
杨雨欣: 数据管理
李国岗: 提供资源、获取资助、审阅与修订

Research Progress on Structure, Luminescent Properties and Applications of Organic-Inorganic Hybrid Cu-Based Halide Luminescent Materials

LI Wei¹, WEI Yi¹, LIAO Hanrui¹, MA Han¹, SUN Jinxuan¹, YANG Yuxin¹, LI Guogang^{1,2}

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Shenzhen Research Institute of China University of Geosciences, Shenzhen 518052, Guangdong, China)

Extended Abstract

As an emerging luminescent material, organic-inorganic hybrid metal halides have some advantages such as simple preparation methods, good solution processability, and tunable structures. They exhibit excellent optoelectronic properties and show a promising potential in cutting-edge applications such as solid-state lighting, anti-counterfeiting, scintillators, and detectors. Conventional high-efficiency organic-inorganic hybrid metal halides are mainly lead-based, but they have limited performance in terms of humidity and thermal stability, and the high toxicity of lead seriously restricts practical applications, necessitating a search for alternative metals. Metals that can replace Pb include those with a ns^2 configuration (i.e., mainly Ge^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , and Te^{4+} , etc.) transition metals (i.e., Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , etc.) and rare-earth metals. Among them, organic-inorganic hybrid Cu-based halides have some advantages such as low cost, simple synthesis methods, rich structures and luminescent properties, and high stability, making them effective materials to replace conventional high-efficiency organic-inorganic Pb-based halides, gradually attracting much attention.

This review summarizes the different synthesis methods, structures, optical properties, and practical applications of organic-inorganic hybrid copper-based halides in fields such as white LED lighting, X-ray imaging, near-infrared night vision imaging, and anti-counterfeiting. Organic-inorganic hybrid Cu-based halides are simple to be synthesized by some methods such as solvent evaporation, hydrothermal synthesis, cooling crystallization, anti-solvent diffusion, as well as more convenient methods like grinding and ultrasonication. Different structures can be obtained *via* simply changing the reaction conditions during synthesis, giving organic-inorganic hybrid Cu-based halides a significant advantage in synthesis. Organic-inorganic hybrid Cu-based halides are composed of independent organic cations and metal halide anions, with Cu exhibiting multiple coordination configurations and capable of forming various anionic structures with halide ions (i.e., Cl^- , Br^- , and I^-). Common low-dimensional (0D, 1D, and 2D) organic-inorganic hybrid Cu-based halides feature Cu in the inorganic part coordinated with halide ions in two-, three-, or four-coordination numbers. After halide coordination, various units are formed, such as linear $(CuX_2)^-$, triangular $(CuX_3)^{2-}$, and tetrahedral $(CuX_4)^{3-}$ units. These units are further connected *via* sharing vertices, edges, or faces, and are periodically embedded into the organic matrix. They can combine with different types of organic cations to form diverse structures, resulting in richer and more tunable luminescent properties.

Organic-inorganic hybrid Cu-based halides possess a variety of luminescence mechanisms, such as self-trapped state emission, cluster emission, metal or halogen to organic ligand charge transfer, halogen to metal charge transfer, and $d^9s^1 \rightarrow d^{10}$ transitions of the metal center (MC). The complex luminescence mechanisms endow organic-inorganic hybrid Cu-based halides with fascinating optical properties, characterized by broad-band emission, large Stokes shifts, long lifetimes, and emission colors ranging from blue light to near-infrared. This review discusses the characteristics of different luminescence mechanisms and provides a detailed analysis of the effects of dimensional structures, types and sizes of organic cations, types of inorganic anions, types of halogens, crystal orientations, and solvent responses on the luminescent properties of organic-inorganic hybrid Cu-based halide single crystals. Subsequently, the applications of organic-inorganic hybrid Cu-based halides are studied. Organic-inorganic hybrid Cu-based halides can be applied in numerous fields like WLEDs, X-ray imaging, near-infrared night vision imaging, and anti-counterfeiting due to their low-cost synthesis, processability *via* solution methods, diverse structures, and tunable optical properties.

Summary and prospects Although a significant progress is made in the research on material design and luminescent properties of organic-inorganic hybrid Cu-based halides, there are still some issues with organic-inorganic hybrid Cu-based halides that need to be addressed. This review proposes some directions for future in-depth research. First, in future explorations of organic-inorganic hybrid Cu-based halides, it is recommended for high-performance and widely applicable organic-inorganic hybrid Cu-based halides to design structures and synthesize the related materials with specific performance targets. Second, a deeper exploration of the luminescence mechanisms of organic-inorganic hybrid Cu-based halides is needed. Currently, the luminescence mechanisms of organic-inorganic hybrid Cu-based halides are complex and diverse. Previous reports have not clearly clarified the mechanisms of metal-to-organic ligand charge transfer and halogen-to-organic ligand charge transfer luminescence. Future studies can conduct more in-depth discussions in this area. Then, a research on organic-inorganic hybrid Cu-based halide glasses should be increased. These glasses have rich luminescent properties, but the existing research is limited. A future work can enrich studies in the field of organic-inorganic hybrid Cu-based halide glasses. In addition, conventional films of organic-inorganic hybrid Cu-based halides used for X-ray imaging face some problems such as particle aggregation and low transparency, restricting their practical application to some extent. Glass materials with high optical transparency and processability can be made into transparent scintillator materials, which are crucial for achieving high-resolution X-ray imaging. Finally, the applications of organic-inorganic hybrid Cu-based halides should be expanded. Their practical applications should be enriched in fields such as WLEDs, X-ray imaging, near-infrared night vision imaging, and anti-counterfeiting. For white WLEDs and X-ray imaging, exploring the value of practical applications requires the development of novel systems. For near-infrared night vision imaging, there are currently few reports of organic-inorganic hybrid Cu-based halides with near-infrared luminescence. In the future, more near-infrared luminescent materials can be explored to obtain near-infrared night vision imaging materials with the excellent performance.

Keywords organic-inorganic hybrid copper-based halides; structural properties; optical properties; applications