

文章编号: 1000-7032(2023)08-1344-25

## 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料研究进展

韩 冰, 庆轶朝, 周志明, 谭占鳌\*

(北京化工大学北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

**摘要:** 铅基卤化物钙钛矿发光材料因具有荧光量子产率高、发射光谱窄、发射波长可调等优异性能优势而备受关注。但金属铅的毒性和钙钛矿的稳定性是其未来在显示与照明领域实际应用中需要解决的问题。因此, 探索与铅基卤化物钙钛矿光电性质相当、但更绿色环保的非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料是势在必行的趋势。近年来, 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料的研究取得了显著进展。本文总结了非铅金属卤化物类钙钛矿材料的晶体结构、制备方法和发光机理。归纳了影响非铅金属卤化物类钙钛矿光电性能的因素, 并列出了在光致和电致发光器件领域的应用。最后, 就如何进一步提升非铅金属卤化物钙钛矿发光材料的性能做了总结和展望。

**关键词:** 金属卤化物; 类钙钛矿材料; 发光材料; 电致发光器件; 光致发光器件

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230058

## Recent Progress of Lead-free Metal Halide Perovskite Variant Luminescent Materials

HAN Bing, QING Yizhao, ZHOU Zhiming, TAN Zhanao\*

(Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

\* Corresponding Author, E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn

**Abstract:** Lead halide perovskite luminescent materials have attracted much attention due to their unique optoelectronic advantages such as high fluorescence quantum yield, narrow emission spectrum, and adjustable emission wavelength. However, the toxicity of metal lead and the stability of perovskite are the problems that need to be solved in the practical application in the field of flat-panel display and solid-state lighting in the future. Therefore, it is an imperative trend to explore more green and environment-friendly lead-free metal halide perovskite luminescent materials with the same optoelectronic properties as lead-based counterparts. In recent years, significant progress has been made in the research of lead-free metal halide perovskite variant (LFMHPV) luminescent materials. In this review, the crystal structure, preparation methods and luminescent mechanism of LFMHPVs are summarized. The factors affecting the photoelectric properties of these materials are discussed, and their applications in the field of photoluminescence and electroluminescence devices are categorized. Finally, how to further improve the performance of LFMHPV luminescent materials is summarized and prospected, which is conceived to provide useful guidelines for further design and application of novel metal halides with high performance.

**Key words:** metal halide; perovskite variant; luminescent materials; photoluminescence devices; electroluminescence devices

收稿日期: 2023-03-09; 修订日期: 2023-03-28

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目(Z210018)

Supported by Natural Science Foundation of Beijing(Z210018)

## 1 引 言

新一代平板显示与固体照明技术是我国大力发展的战略性新兴产业,发光材料是推动显示和照明产业升级换代的重要基础。超高清显示技术对发光材料在色域、纯度、亮度、发光效率和寿命等方面都提出了更高的要求,亟需开发新型发光材料以促进显示技术的发展。金属卤化物钙钛矿(Metal halide perovskites, MHPs)发光材料因其荧光量子产率高、发光波长可调、缺陷容忍度高、可低温加工等优势,在高品质平板显示和固态照明领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。

关于 MHPs 材料的研究报道最早可以追溯到 1893 年<sup>[2]</sup>。随着人们对 MHPs 材料合成方法、晶体结构和物化性能认识的不断深入,发现部分有机-无机杂化 MHPs 材料具有半导体特性并表现出优异的荧光性能<sup>[3-6]</sup>,进而探索其在发光二极管(Light-emitting diode, LED)领域的应用。1992 年,美国布朗大学 Ishihara 团队在液氮条件下首次实现了二维  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$  钙钛矿单晶的电致发光<sup>[7]</sup>;2009 年,日本九州大学 Era 等采用类似于传统有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)的异质结器件结构,基于  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$  钙钛矿发光材料,在液氮温度下获得了亮度超过  $10\ 000\ cd/m^2$ 、光谱半峰宽(Full-width at half-maximum, FWHM)仅为 10 nm 的钙钛矿发光二极管(Perovskite LEDs, PerLEDs)<sup>[8]</sup>;

美国 IMB 公司 Mitzi 团队设计合成了四连噻吩二胺取代的二维钙钛矿  $(H_3NC_2H_4C_{16}H_8S_4C_2H_4NH_3)-PbCl_4$ ,显著抑制了激子的热猝灭,将器件的工作温度从液氮温度提高到了室温<sup>[9]</sup>。2014 年,英国剑桥大学 Friend 团队采用溶液加工的方法,分别以三维钙钛矿  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  和  $CH_3NH_3PbBr_3$  为发光材料,在室温下获得了具有红色和绿色发光的 PerLEDs,器件表现出低启亮电压和较高的外量子效率,具有实际应用的前景<sup>[10]</sup>。目前,通过配体交换、维度调控、界面钝化等策略<sup>[11-13]</sup>,基于 MHPs 发光材料的红、绿、蓝三基色 PerLED 器件性能获得了快速提升。其中红光、绿光 PerLED 器件性能已十分接近商用标准,红光 LED 的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)已达到 25%<sup>[14]</sup>,绿光 LED 最大已超过 28%<sup>[15]</sup>。铅基卤化物钙钛矿(Lead halide perovskite, LHP)材料在显示领域展现出诱人的应用前景,但金属 Pb 的毒性和钙钛矿的稳定性严重制约了这些新兴技术的商业化进程<sup>[16-18]</sup>。

为了减少 Pb 的毒性,探索与铅基卤化物钙钛矿光电性质相当、但更绿色环保的非铅金属卤化物发光材料成为新的研究热点。使用非铅元素替换 Pb 的位置,由于非铅元素与 Pb 的离子半径存在差异,会导致标准的八面体钙钛矿结构出现变形、错位等情况,使得晶体形成类似钙钛矿结构,这类材料常被称为非铅金属卤化物类钙钛矿(Lead-free metal halide perovskites, LFMHPs)材料。

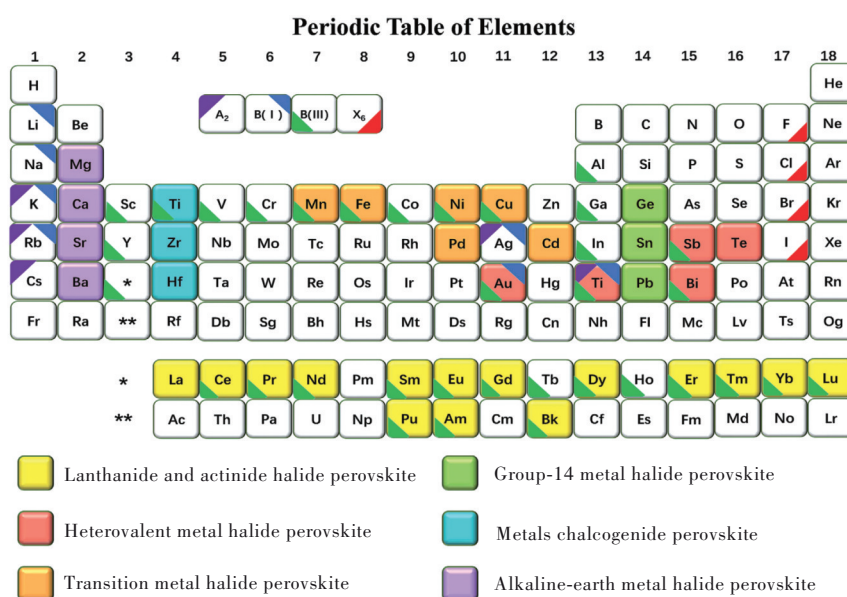


图 1 元素周期表中可形成类钙钛矿发光材料的可选元素汇总<sup>[1]</sup>

Fig.1 Summary of element candidate in the elemental periodic table for perovskite variants as luminescent material<sup>[1]</sup>

与Pb同主族的Sn最早作为替位元受到了人们关注,基于TEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>电致发光器件的亮度可达418 cd/m<sup>2</sup>,EQE可达1.37%<sup>[19]</sup>。用Sb<sup>3+</sup>代替Pb<sup>2+</sup>可以获得A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub>构型的类钙钛矿材料<sup>[20]</sup>。基于Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub><sup>[21]</sup>和Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub><sup>[22]</sup>的PerLED已经成功实现了红色和蓝色电致发光,并表现出优异的稳定性。用Cu<sup>+</sup>代替Pb<sup>2+</sup>开发的新型铜基类钙钛矿材料由于量子产率高也备受关注<sup>[23]</sup>,基于CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>[24]</sup>和[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub><sup>[25]</sup>的PerLED也成功实现了稳定的电致发光。随着人们对LFMHP的不断探索,替位原子选择变得多种多样,如Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Ge<sup>2+</sup><sup>[26-27]</sup>、Bi<sup>3+</sup><sup>[28-32]</sup>、Sb<sup>3+</sup><sup>[31]</sup>、In<sup>3+</sup><sup>[33]</sup>、Ag<sup>+</sup>、Mn<sup>2+</sup><sup>[34-35]</sup>、Ni<sup>2+</sup><sup>[36]</sup>、Cu<sup>+</sup><sup>[37-41]</sup>、Cu<sup>2+</sup><sup>[42]</sup>、Zn<sup>2+</sup><sup>[37]</sup>等,可以形成类钙钛矿的候选元素如图1所示。近年来,关于LFMHPs发光材料的相关研究取得了可喜的进展,但相比传统的MHPs,在材料合成和发光机理等方面仍有显著差距<sup>[43-47]</sup>。本文系统总结了LFMHPs发光材料的结构特点、合成方法和光物理性能,归纳其在发光器件领域的应用,为进一步提升LFMHPs发光材料的性能提供参考。

## 2 金属卤化物类钙钛矿材料的晶体结构特点

标准MHPs的结构式定义为ABX<sub>3</sub><sup>[48]</sup>,其中A

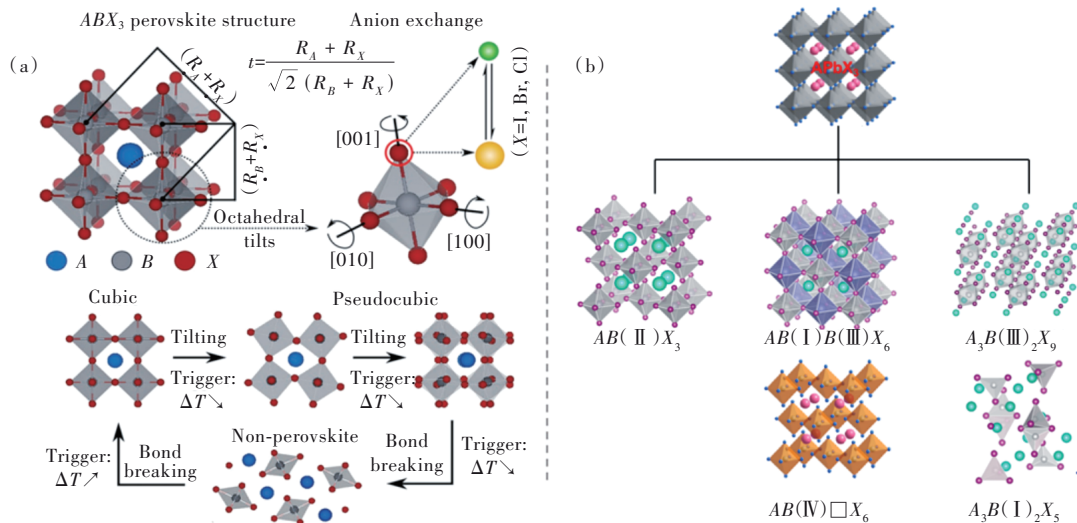


图2 铅基和非铅钙钛矿晶体结构。(a)立方晶体结构,阴离子交换和钙钛矿的相变<sup>[53]</sup>;(b)双钙钛矿和其他金属卤化物的晶体结构<sup>[54]</sup>。

Fig.2 Crystal structures of lead-based and lead-free perovskites. (a) Cubic crystal structure, anion exchange, and phase transition of perovskites<sup>[53]</sup>. (b) Crystal structures of double perovskite(top) and perovskite variants(bottom)<sup>[54]</sup>.

LFMHPs是不同B位离子代替Pb<sup>2+</sup>的材料,LFMHPs的晶体结构与B位离子的种类息息相

关,B位离子可分为同价替换(Sn<sup>2+</sup>、Ge<sup>2+</sup>)和异价替换(Sb<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Cu<sup>+</sup>、In<sup>3+</sup>)。如图2(b)所示,当同价

$$t = \frac{r(A^+) + r(X^-)}{\sqrt{2} [r(B^{2+}) + r(X^-)]}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r(B^{2+})}{r(X^-)}, \quad (2)$$

其中, $r(A^+)$ 为配位数为12的A位阳离子的离子半径, $r(B^{2+})$ 为配位数为6的B位阳离子的离子半径, $r(X^-)$ 为卤素的离子半径。当 $0.8 < t < 1$ , $0.44 < \mu < 0.9$ 时,倾向形成立方相钙钛矿<sup>[38-39]</sup>。当 $0.7 < t < 0.8$ 或 $1 < t < 1.1$ 时,钙钛矿倾向于形成正交晶系或六方晶系,而 $t$ 过大或过小,都会导致钙钛矿结构畸变<sup>[40]</sup>。对于ABX<sub>3</sub>材料,A、B、X位离子的改变会引起钙钛矿晶体结构的改变<sup>[41]</sup>。其中B位离子的改变使离子半径和配位数不再与标准钙钛矿相同,所形成的晶体结构是通过钙钛矿八面体晶体结构旋转、位错、部分缺失而形成,甚至可以形成不符合钙钛矿定义的晶体结构,如图2(a)所示。

替换时,形成的 LFMHPs 的晶体与  $APbX_3$  的晶体结构基本相同,已有很多综述总结,本文不再赘述。当异价替换时,可形成两种主要晶体结构类型的 LFMHPs: (1) 具有八面体结构的  $A_2B(III)X_6$ 、 $A_2B(IV)X_6$  型双钙钛矿结构; (2) 与钙钛矿结构相近的  $A_3B(III)_2X_9$ 、 $A_3B(I)_2X_5$  型结构。我们将因异价替换而得到与钙钛矿结构相似或相近的结构统称为类钙钛矿结构,通式为  $A_mB_nX_p$  ( $m$ 、 $n$ 、 $p$  为正整数)。其中双钙钛矿结构中  $A_2B(III)X_6$  构型是两个  $Pb^{2+}$  离子被一个一价阳离子(如  $Rb^+$ 、 $Na^+$  或  $Ag^+$ ) 和一个三价阳离子(如  $In^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$  或  $Bi^{3+}$ ) 代替<sup>[55-56]</sup>,  $A_2B(IV)X_6$  构型是两个  $Pb^{2+}$  离子被一个四价阳离子(如  $Sn^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$  或  $Hf^{4+}$ ) 代替。这些非铅双钙钛矿晶体结构仍然是角共享框架和面心立方结构,因为它们位于  $t$  和  $\mu$  的稳定区域,所以结构十分稳定。 $A_3B(III)_2X_9$  构型的类钙钛矿是三个  $Pb^{2+}$  离子被两个三价阳离子(如  $In^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$  或  $Bi^{3+}$ ) 代替,为了平衡多余的电荷,这种取代过程会产生阳离子缺陷结构,从而改变晶体结构和尺寸<sup>[55]</sup>。一个  $Pb^{2+}$  离子被两个一价阳离子取代可形成  $A_3B(I)_2X_5$  构型类钙钛矿材料,如将一个  $Pb^{2+}$  离子由两个  $Cu^+$  离子取代时,可形成低维电子结构的铜基 LFMHPs  $Cs_3Cu_2X_5$ <sup>[57-58]</sup>, 这类结构不再是稳定的立方相结构,晶体存在更多的缺陷,在缺陷态宽光谱发光方面存在优势,有望应用在照明领域。

### 3 非铅金属卤化物类钙钛矿的荧光特性

#### 3.1 发光机理

异价替换得到的 LFMHPs 材料一般以自陷域激子辐射的方式发光。自陷域激子发光是指自由电子激发后与空穴形成激子,但由于瞬态晶格变形,使激子被束缚在带隙中形成的新陷阱中,成为

自陷激子(Self-trapping exciton, STE), 自陷激子以辐射跃迁的形式回到基态产生光。瞬态吸收光谱测试可以检测材料中是否存在 STE<sup>[59]</sup>。

激子与晶格的强烈耦合是产生 STE 的必要条件<sup>[22]</sup>, 因此较软的晶体更容易产生自陷激子发射<sup>[60]</sup>。材料是否为软晶格可以通过 Huang-Rhys 因子  $S$  加以判断, 而  $S$  的大小可以由荧光发射半峰宽公式计算<sup>[61]</sup>:

$$FWHM = 2.36 \sqrt{S} \hbar \omega_{\text{phonon}} \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}, \quad (3)$$

其中,  $\hbar$  是普朗克常数,  $\omega_{\text{phonon}}$  是声子频率,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度。可以肯定的是,  $S$  值与 FWHM 呈正相关,  $S$  值越大, 证明晶体越软, 越容易出现瞬态晶体变形并与激子耦合, 形成 STE。因此通常情况下 STE 发射的材料,  $S$  值较大, 且荧光的 FWHM 较宽。

图 3(a)、(b) 分别为直接带边发射和 STE 自陷态激子发射示意图。通过对比可以发现, 直接带边发射是自由电子从导带跃迁至价带后, 以光子辐射复合的形式回到跃迁至导带, 而自陷态激子发射则是激子从带隙中的陷阱辐射释放光子。自陷激子发光的发射能量 ( $E_{\text{PL}}$ ) 可以计算为  $E_{\text{PL}} = E_g - E_b - E_{\text{st}} - E_d$ , 如图 3(c) 所示, 其中  $E_g$  是带隙能量,  $E_b$  是激子结合能,  $E_{\text{st}}$  是自陷能,  $E_d$  是晶格变形能<sup>[64]</sup>。因此, 自陷激子辐射复合的发射能量明显小于带隙, 因为一些激子会产生非辐射复合造成损失<sup>[64]</sup>; 自陷激子发光的激发能量要大于释放光子的能量, 进而产生较大的斯托克斯位移。

对于 STE 发光方式来说, 一般自限域激子会有较大的激子结合能。激子结合能是指将激子解离, 形成电子与空穴所需要的能量。但由于 STE 的激子会与晶格耦合, 因此激子解离时需要更多的能量。此外, 晶粒的尺寸也会对激子结合能产

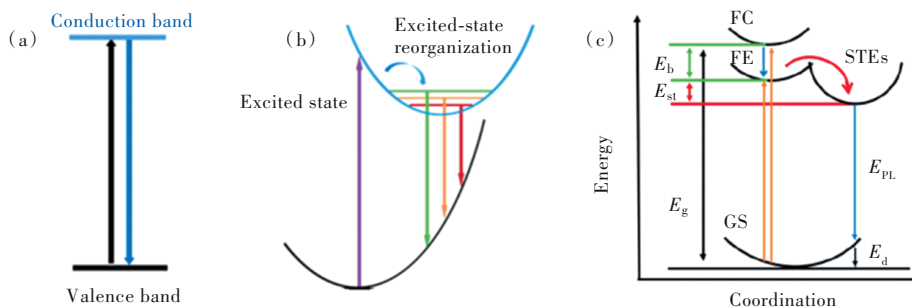


图3 (a)直接带边发射机理图;(b)STE发射机理图;(c)STE发射能量变化示意图<sup>[62-63]</sup>。

Fig.3 (a) Direct band-edge emission mechanism. (b) Mechanism for emission from STE. (c) Schematic of the nonradiative recombination process for STE when  $S$  is large<sup>[62-63]</sup>.



生很大的影响,主要是因为小尺寸的受限结构可以抑制激子解离,所以在纳米晶(Nanocrystals, NCs)中(至少一个维度 $<100\text{ nm}$ ),包括纳米片、纳米线、纳米棒和量子点(Quantum dots, QDs),会有更高的激子结合能。早期的研究表明,当激子被限制在二维空间时,激子结合能可以提高四倍<sup>[65]</sup>。实际上,对于低维钙钛矿来说,具有较大的激子结合能,这不仅是因为空间限域作用形成量子限域效应<sup>[66]</sup>,还有介电常数的改变<sup>[67]</sup>。对于 $A_3B(\text{III})_2X_9$ 、 $A_3B(\text{I})_2X_5$ 等构型的LFMHPs材料来说,电子结构一般为低维结构,因此激子结合能相对较大。经过研究发现激子结合能较大的材料激子不易解离,从而增强辐射复合,进而改善材料的量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)<sup>[68]</sup>。但是,激子结合能并非越高越好,因为激子结合能越大,俄歇复合会随之增加,从而不利于PLQY的提高<sup>[1,69]</sup>,有研究显示与3D钙钛矿相比,2D钙钛矿的俄歇复合率有所提高<sup>[70-71]</sup>。因此,要得到较高PLQY的发光材料,要综合考虑激子结合能与俄歇复合的影响。

### 3.2 非铅金属卤化物类钙钛矿材料荧光增强策略

发光材料的荧光特性最重要的指标是荧光量子产率(PLQY),PLQY被定义为发射的光子数除以吸收的光子数,也可以表示为辐射复合(对光子发射有贡献)与总复合的比率( $\eta_{\text{PLQY}}$ ),即 $\eta_{\text{PLQY}} = \kappa_{\text{rad}} / (\kappa_{\text{rad}} + \kappa_{\text{non-rad}})$ <sup>[72]</sup>。因此,想要提高PLQY,可以通过降低非辐射复合速率和提升辐射复合速率来实现。

目前,无论是铅基钙钛矿还是LFMHPs,钝化晶体表面缺陷是最常用的降低非辐射复合速率的方法。常用的表面缺陷钝化策略包括:引入过量的卤素离子,引入合适的表面配体,使用核壳结构等表面缺陷钝化技术。例如,Tang课题组在合成 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  QDs时,引入多余的Cl离子,使Cl占据晶体表面点缺陷的位置,进而达到钝化缺陷的目的。 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的发射波长为422 nm,PLQY达到54.1%,这是蓝色发射非铅钙钛矿 QDs的新记录<sup>[73]</sup>。Byungha团队也证明了卤素离子的引入会钝化表面缺陷。他们使用配体辅助再沉淀法(Ligand-assisted reprecipitation method, LARP)合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs时,加入过渡金属 $\text{FeCl}_3$ ,发现Cl不仅可以附着晶体表面进而钝化表面缺陷,金属离子

的引入也会与配体相互作用进而提高NCs的光学性能,使PLQY从2%提高到15%<sup>[74]</sup>。Nayak课题组在使用LARP合成 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 时,研究了表面配体对材料的性能影响,发现增加多余的配体可以钝化晶体表面。与无配体NCs相比,PLQY明显增加,达到22%。对材料进行稳定性测试发现有配体的材料稳定时间是无配体的二倍,明显提高了材料的光学和晶体的稳定性<sup>[75]</sup>。Han课题组还发现了油酸作为表面配体也具有钝化表面缺陷的作用。在合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  NCs时加入过量的油酸, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  NCs的PLQY从0.7%增加至12%<sup>[28]</sup>。使用核壳结构进行表面钝化的方法常用在传统半导体QDs发光材料的合成过程中<sup>[76-77]</sup>,在钙钛矿发光材料研究中较少使用。Li课题组曾报道过 $\text{CsPbX}_3/\text{Cs}_4\text{PbX}_6$ 核壳结构,发现 $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$ 的壳对 $\text{CsPbX}_3$ 有明显的保护作用,使 $\text{CsPbX}_3$ 的PLQY从85%增加至96.2%。此外, $\text{CsPbX}_3$ 的稳定性获得大幅提升, $\text{CsPbX}_3/\text{Cs}_4\text{PbX}_6$ 材料合成7 d后其PLQY依然可达到52.5%,在稳定性方面是重大突破<sup>[78]</sup>。

从材料的电子结构出发,通过设计合适的维度,微调晶体的电子结构,可实现发光材料PLQY的有效提升。对于双钙钛矿材料,采用掺杂金属离子的方法,可显著提升PLQY。例如, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 显示出极低的PLQY,而在引入 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Bi}^{3+}$ 离子后,所得 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6:\text{Bi}_{0.04}$ 的PLQY高达86%<sup>[33]</sup>。这是因为卤化物双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 电子和空穴的波函数分布重叠较小,同时自由激子和STE的暗跃迁导致极低的辐射复合率。与 $\text{Na}^+$ 合金化后,通过取代部分 $\text{Ag}^+$ 离子打破反转对称性,打破跃迁禁阻,改善了电子和空穴之间的波函数重叠,从而提高了PLQY<sup>[33]</sup>。再掺杂少量 $\text{Bi}^{3+}$ ,使材料表面缺陷进行钝化,使 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6:\text{Bi}_{0.04}$ 的PLQY进一步提高到86%。而其他类钙钛矿材料由于B位离子不同所形成的晶体构型比较丰富,可以通过改变A位离子微调电子结构维度或者掺杂少量元素对电子结构进行微调,进而提高PLQY。以 $A_3\text{Bi}_2X_9$ 型钙钛矿为例,Tang<sup>[79]</sup>和Niu<sup>[30]</sup>分别合成了具有二维电子结构 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  QDs和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs,在蓝色区域PLQY分别仅有12%和19.4%,而通过改变A位合成的零维 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ <sup>[75]</sup>以及配体修饰合成的零维 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ <sup>[73]</sup>的PLQY可分别提高到22%和54%。类钙钛矿材料掺杂金

属不仅可以一定程度地提高 PLQY, 还可以调节发射峰位置。正如 Han 课题组<sup>[80]</sup>所报道的使用水热法合成  $A_3\text{InCl}_6$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 单晶, 发射峰位置在绿光范围, PLQY 仅有 1%~2%, 通过  $\text{Sb}^{3+}$  离子

的掺杂 PLQY 大幅度提高至 85%~90%, 且发射位置红移至黄光区域。表 1 汇总了文中报道的非铅卤化物类钙钛矿材料的光学性质和合成方法。

表 1 非铅卤化物类钙钛矿材料的光学性质及合成方法 (VSA: 反溶剂饱和蒸气法, ASRP: 反溶剂再沉淀法, LARP: 配体辅助再沉淀法, SE: 慢蒸发法, HI: 热注入法, ST: 溶剂热法, HTSR: 高温固相反应法, Co-Evap: 共蒸发)

Tab. 1 Optical properties and synthesis methods of lead-free halide perovskites (VSA: vapor saturation antisolvent; ASRP: antisolvent reprecipitation; LARP: ligand-assisted reprecipitation; SE: slow evaporation; HI: hot injection; ST: solvothermal; HTSR: high temperature solid-state reaction; Co-Evap: co-evaporation)

名称	Abs/nm	PL/nm	PLQY/%	FWHM/nm	合成方法	Ref
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	—	409	49.3	40	LARP	[22]
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	368	409	51.2	—	ASRP	[22]
$\text{CsCu}_2\text{I}_3$	375	568	15.7	75	VSA	[23]
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$	—	463	97.08	90	SE	[25]
$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	440	465	0.7	82	LARP	[28]
$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$	—	395	6.7	68	ASRP	[28]
$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$	—	465	0.7	82	ASRP	[28]
$\text{Cs}_2\text{AgBiI}_6$	—	575	<0.1	69	ASRP	[28]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	—	393	26.4	59	LARP	[30]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	—	410	19.4	48	LARP	[30]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	—	545	0.018	70	LARP	[30]
$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6:0.04\text{Bi}$	—	565	$86 \pm 5$	—	ST	[33]
$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	—	445	91.2	~100	VSA	[57]
$\text{Cl-MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	375	422	54.1	41	LARP	[73]
$\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	378	436	22	12	LARP	[75]
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	—	360	15	50	LARP	[79]
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	376	423	12	62	LARP	[79]
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	—	540	0.03	91	LARP	[79]
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:0.9\% \text{Mn}$	—	630	3~5	—	ST	[81]
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$	350	560	$\sim 1.6 \pm 1$	—	HI	[82]
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Mn}$	350	620	$\sim 16 \pm 4$	—	HI	[82]
$\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$	372	395/570	36.6	—	HI	[83]
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Bi}$	368	580	11.4	—	HI	[84]
$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Yb/Er}$	—	996/1537	—	—	HI	[85]
$\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Bi}$	—	461	69.08	64	ASRP	[86]
$\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$	—	449	60.37	119	HI	[87]
$\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Bi}$	—	457	—	76	HI	[87]
$\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$	—	450	—	—	HI	[88]
$\text{Cs}_2\text{ZrBr}_6$	—	528	45	—	HI	[88]
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	—	370	11	52	LARP	[89]
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	—	410	46	41	LARP	[89]
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	—	560	23	56	LARP	[89]
$\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$	—	430	26.3	118	HI	[90]
$\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$	—	527	48	102	HTSR	[91]

表 1(续)

名称	Abs/nm	PL/nm	PLQY/%	FWHM/nm	合成方法	Ref
CsCu <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	—	533	18.3	106	HTSR	[91]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	—	576	3.23	126	HTSR	[91]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	—	512	~100	97	HI	[92]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	—	471	35.41	73	HI	[92]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	—	441	~100	94	HI	[92]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	—	556	17	100	HI	[92]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	—	440	96.6	—	HI	[93]
CsEuCl <sub>3</sub>	—	435	5.7	19	HI	[94]
CsEuBr <sub>3</sub>	—	448	69	30	Co-Evap	[95]
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub>	—	620	≤0.48	49	HI	[96]
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> :Bi	—	455	78.9	66	ST	[97]
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	—	460	4.5	45	LARP	[98]
FA <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	404	437	52	65	LARP	[99]
Cs <sub>2</sub> AgBiCl <sub>6</sub> :Mn	—	600	<1	—	ASRP	[100]
Cs <sub>2</sub> Ag <sub>0.17</sub> Na <sub>0.83</sub> In <sub>0.88</sub> Bi <sub>0.12</sub> Cl <sub>6</sub>	—	557	64	153	HI	[101]
Cs <sub>2</sub> NaInCl <sub>6</sub> :Ag	269	535	31.1	—	ASRP	[102]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	330	553	5	—	HI	[103]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	285	441	67	—	HI	[103]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	277	454	18.3	82	HI	[103]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	285	445	29.2	—	HI	[104]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>5</sub>	269	461	16.9	—	HI	[104]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	259	527	48.7	—	HI	[104]
Cs <sub>3</sub> InI <sub>6</sub>	—	535	16	87	LARP	[105]
Cs <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>	—	397	24	98	LARP	[105]
Cs <sub>3</sub> InBr <sub>6</sub>	—	440	46	80	LARP	[105]
Cs <sub>3</sub> InBr <sub>6</sub>	375	450	12.6	100	HI	[106]

## 4 不同类型 LFMHPs 材料的结构与性能

### 4.1 A<sub>2</sub>B(I)B(III)X<sub>6</sub>型双钙钛矿材料

A<sub>2</sub>B(I)B(III)X<sub>6</sub>型卤化物双钙钛矿材料在分子层上呈现三维结构,其中[B<sup>+</sup>X<sub>6</sub>]和[B<sup>3+</sup>X<sub>6</sub>]共享角八面体交替排列,具有优异的抗光、热、湿稳定性。20世纪60年代,双钙钛矿材料因其优异的铁电性质而闻名。最近,因其独特的光电子性能,大量的卤化物双钙钛矿材料(包括单晶、薄膜和NCs)已成功应用于发光二极管、太阳能电池、光电探测器、X射线探测器等光电器件中<sup>[33,107]</sup>。

2016年,多个课题组通过固相和溶液法合成了Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub>(X = Cl, Br, I)双钙钛矿材料<sup>[108-109]</sup>。Karunadasa团队获得了空间基为*Fm-3m*的立方Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>粉体,如图4(a)所示。该粉体在室温下表现出1.87 eV的微弱PL发射<sup>[108]</sup>。Thomas等报道了Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>薄膜,具有较宽的PL和较低的

PLQY,这归因于非辐射缺陷复合<sup>[110]</sup>。通过对材料进行能带结构计算和光学测量,发现Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>和Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub>属于间接带隙半导体。由于间接带隙材料中存在一个涉及辅助声子的过程,该过程可以在跃迁过程中形成热能导致PLQY降低<sup>[111]</sup>,因此该材料不适合用作太阳能电池和发光器件<sup>[112]</sup>。A<sub>2</sub>B<sup>+</sup>BiX<sub>6</sub>双钙钛矿型材料目前报道较少,主要是由于材料的带隙类型更多为间接带隙,导致材料的PLQY较低(低于7%)<sup>[113]</sup>,但是可以用于紫外探测器<sup>[114]</sup>、CO<sub>2</sub>降解<sup>[115]</sup>等。2017年,Feliciano等合成了一种新型的双钙钛矿Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>,在608 nm处存在明显的PL发射,FWHM为120 nm。通过密度泛函理论(DFT)计算发现该材料为直接带隙的双钙钛矿<sup>[116]</sup>。Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>的导带源于Cl-3p和In-5s/Ag-5s态,价带源于Cl-3p和In-4d/Ag-4d态,如图4(b)所示。直接带隙双钙钛矿的报道让人们看到了双钙钛矿材料在发光领域的应用潜力。

后续通过对双钙钛矿的带隙工程和表面工程进行 研究, 深入探索了双钙钛矿的荧光特性<sup>[28,117]</sup>。

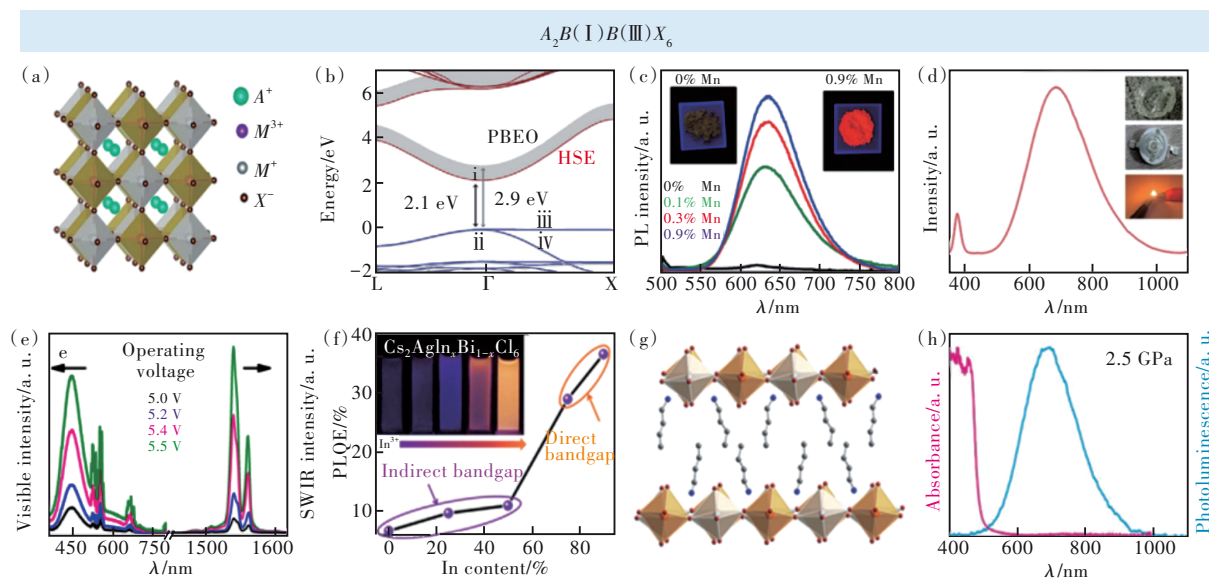


图 4 (a) 卤化物双钙钛矿晶体结构<sup>[108]</sup>; (b) 计算所得  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  的能带结构和带隙<sup>[116]</sup>; (c) 不同含量  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  样品在 340 nm 激发下的 PL 光谱<sup>[81]</sup>; (d) 近红外 LED 发射光谱<sup>[118]</sup>; (e) pc-LED 在不同工作电压下发射可见光和 SWIR 辐射的光谱分布<sup>[119]</sup>; (f)  $\text{In}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$  比值不同时带隙类型变化及相应的 PLQY 示意图; (g) 层状双钙钛矿  $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$  的单晶结构示意图<sup>[120]</sup>; (h)  $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$  在 2.5 GPa 时的吸收 (粉红色) 和发射 (蓝色) 光谱<sup>[121]</sup>。

Fig. 4 (a) Crystal structure of halide double perovskites<sup>[108]</sup>. (b) The band structure and bandgap of  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ <sup>[116]</sup>. (c) PL spectra of  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  samples with different contents under 340 nm excitation<sup>[81]</sup>. (d) Emission spectrum of the NIR LED<sup>[118]</sup>. (e) Spectral profile of the visible light and SWIR radiation emitted by pc-LED at different operating voltages<sup>[119]</sup>. (f) Schematic representation of the change of bandgap type with different  $\text{In}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$  ratio and corresponding PLQY. (g) Single-crystal structures of the layered double perovskites  $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ <sup>[120]</sup>. (h) Absorption (pink) and emission (blue) spectra for  $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$  at 2.5 GPa<sup>[121]</sup>.

在双钙钛矿材料中, 常采用带隙工程即通过少量金属离子掺杂的方法改变材料的带隙, 进而调控其荧光特性。2016 年, Feliciano 团队在三价金属合金  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  体系中, 增加  $\text{In}^{3+}$  含量可使  $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{In}_x\text{Br}_6$  带隙增大, 而增加  $\text{Sb}^{3+}$  含量可使  $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$  带隙减小<sup>[112]</sup>。不同金属掺杂使双钙钛矿带隙发生改变, 从而改变荧光发射位置。Angshuman 团队采用  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂合成了在紫外光激发下具有红光发射的  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  双钙钛矿, 如图 4(c) 所示<sup>[92]</sup>。Manna 团队首次报道了具有良好尺寸分布的胶体  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  NCs 和  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  NCs。  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  NCs 的 PLQY 值约为  $(1.6 \pm 1)\%$ , 而橙色  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  NCs 的 PLQY 值约为  $(16 \pm 4)\%$ <sup>[82]</sup>。除了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂外, 还合成了  $\text{Bi}^{3+}$  和镧系离子 ( $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ ) 掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$  NCs,  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{X}_6$  发出橙色荧光<sup>[122]</sup>。随后, Xia 团队报道了  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{X}_6$  NCs, 它们的发光可以从绿光调节到橘光, 这归因于自陷激子向  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量传

递。当掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  后,  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  NCs 的发射波长分别为 996 nm 和 1 537 nm<sup>[123]</sup>。在  $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$  单晶中掺杂  $\text{Na}^+$  形成  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{BiCl}_6$  也具有近红外发射的特征, 其稳定性好, PLQY 达到 51%, FWHM 为 270 nm, 如图 4(d) 所示<sup>[118]</sup>。最近的研究还发现, 通过  $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的掺杂,  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$  的发光区域可以分别调节至蓝光区 (450 nm) 和红外光区 (1 540 nm), 光致 LED 光谱, 如图 4(e) 所示<sup>[119]</sup>。此外, Han 团队还报道了不同带隙类型的  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Cl}_6$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$ ) NCs, 包括直接带隙 ( $x = 0.75, 0.9$ ) 和间接带隙 ( $x = 0, 0.25, 0.5$ ) 如图 4(e) 所示。不同带隙类型的卤化物双钙钛矿 NCs 表现出不同的光学特性和载流子动力学。具有直接带隙的  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{Cl}_6$  和  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  NCs 表现出双峰发射 (紫色发射为 395 nm, 橙色发射为 570 nm), 而  $x = 0, 0.25, 0.5$  的  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$  NCs 只有一个发射峰 (400~410 nm)。飞秒瞬态吸收测量揭示了不同带隙类型的辐射和非辐射过程的本质。基态漂白的快速衰减



是由固有的亚带隙俘获引起的,长波漂白信号源于亚带隙陷阱态吸收和间接带隙跃迁。在 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  NCs 中,只观察到一个正的光诱导吸收(PIA)衰变信号<sup>[100]</sup>。这些掺杂剂的引入扩大了发射范围,促进了相关的发光应用,包括光通信、植物生长和夜视设备<sup>[84-85]</sup>。

上述卤化物双钙钛矿为三维(3D)钙钛矿结构。同样,也有一些二维(2D)卤化物双钙钛矿的研究<sup>[95,103]</sup>。Mitzi 团队制备了 2D 卤化物双钙钛矿 $[\text{AE}2\text{T}]_2\text{AgBiI}_8$ (AE2T = 5,5-二酰基双(氨基乙基)-[2,2'-二噻吩]),而 $[\text{AE}2\text{T}]_2\text{AgBiI}_8$ 即使在 78 K 的低温下也几乎没有荧光<sup>[120]</sup>。对于 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ (BA =  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$ ),如图 4(f)所示,在 20 K 时表现出微弱且略增宽的 PL,升温后迅速淬灭。而 $(\text{BA})_4\text{AgBiBr}_8$ 在 2.5 GPa 压力条件下表现出明显的 PL,如图 4(g)所示<sup>[121,124]</sup>。Diego 等合成了一种独特的具有直接带隙和 $\langle 111 \rangle$ 取向的混合金属层状钙钛矿 $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ ,为我们在 $B^+$ 和 $B^{3+}$ 位点的各种取代提供了一种新的材料设计策略<sup>[125]</sup>。此外,连续报道的二维双钙钛矿 $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ 和 $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ ,丰富了非铅卤化物钙钛矿家族<sup>[126]</sup>。

## 4.2 $A_2B(\text{IV})X_6$ 型双钙钛矿材料

$A_2B(\text{IV})X_6$ 型双钙钛矿的 $B$ 位是四价阳离子,为了平衡价态,其中一个 $B^{4+}$ 离子会代替两个 $\text{Pb}^{2+}$ ,使得原本的两个 $\text{PbX}_3^{2-}$ 八面体会出现一个八面体空位,形成如图 5(a)所示的三维结构。 $A_2B(\text{IV})X_6$ 型双钙钛矿最早是从 $\text{Sn}^{2+}$ 基钙钛矿中发现,由于 $\text{Sn}^{2+}$ 很容易被氧化生成 $\text{Sn}^{4+}$ 进而形成 $A_2\text{Sn}X_6$ 钙钛矿, $A_2\text{Sn}X_6$ 与 $\text{ASnX}_3$ 的发光机理与发光特性均有差异。Lai 团队<sup>[127]</sup>曾使用高温热注入的方法合成了 $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ ,所制备的 $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  NCs 的平均尺寸约为 58 nm。 $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ 在 600 nm 波长处产生橙色宽峰发射,FWHM 为 121 nm,其激发与发射光谱如图 5(b)所示。 $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ 的 PLQY 约为 31%,荧光寿命约为 3.3  $\mu\text{s}$ ,计算发现 $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  NCs 存在一个自陷态,发光机理为自陷态发光,如图 5(c)所示。Lin 团队<sup>[107]</sup>同样使用高温热注入合成了 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  NCs,在 425 nm 处表现出深蓝色发射,FWHM 为 84 nm。通过 6% $\text{Mn}^{2+}$ 的掺杂,会使 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  NCs 发生相变,生成 $\text{CsSnCl}_3$ ,且发射波长红移至 630 nm (图 5(d))。该材料的稳定性大大提高,96 h 后荧光强度并没有发生明显变化。目前所合成的 $A_2\text{Sn}X_6$ 双钙钛矿的 PLQY 相对较低,少量金属掺杂如 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 等<sup>[129-130]</sup>是提高 PLQY 的有效策略。

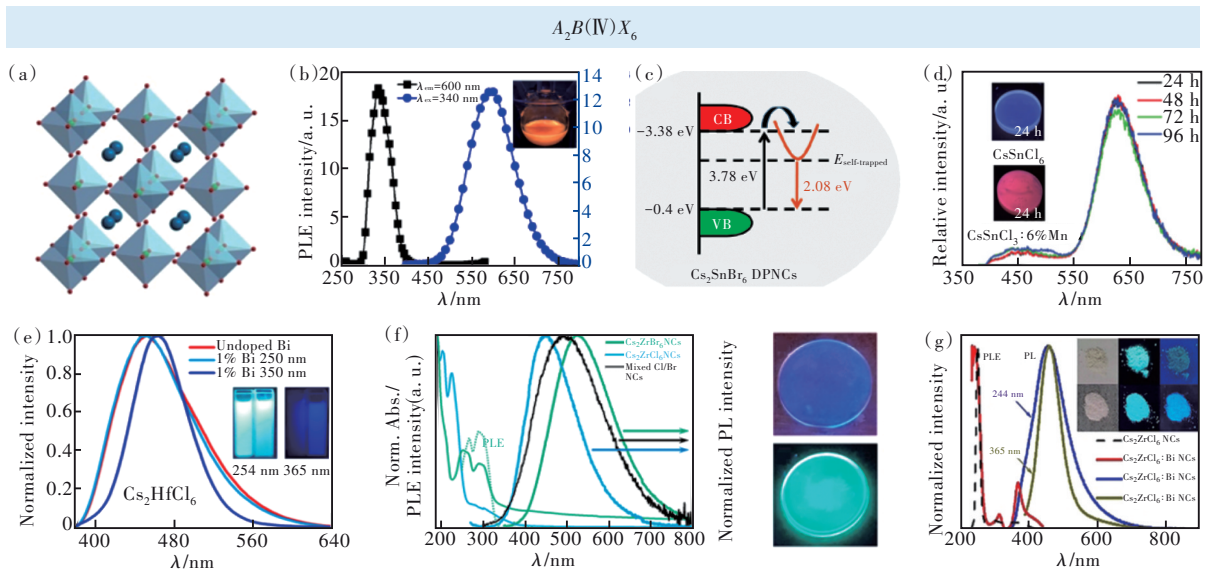


图 5 (a) $A_2B(\text{IV})X_6$ 型钙钛矿晶体结构<sup>[87]</sup>; (b) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ 的激发与发射光谱; (c) $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ 的自陷态发光示意图<sup>[127]</sup>; (d) $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_6$  (6% Mn) 的光谱<sup>[128]</sup>; (e) $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的发射光谱<sup>[86]</sup>; (f) $\text{Cs}_2\text{ZrX}_6$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ )的激发与发射光谱<sup>[88]</sup>; (g) $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Bi}$ 的激发与发射光谱<sup>[87]</sup>。

Fig.5 (a) Crystal structures of  $A_2B(\text{IV})X_6$ <sup>[87]</sup>. (b) Excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ . (c) Schematic diagram of luminescence mechanism of  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$  defect state<sup>[127]</sup>. (d) PL spectra of  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_6$  (6% Mn)<sup>[128]</sup>. (e) Excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ <sup>[86]</sup>. (f) Excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_2\text{ZrX}_6$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[88]</sup>. (g) Excitation and emission spectra of  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Bi}$ <sup>[87]</sup>.

与  $A_2SnX_6$  相似的材料还有  $A_2HfX_6$ 。Zhang 课题组<sup>[86]</sup>使用简单的溶液法合成了  $Cs_2HfCl_6$  以及  $Cs_2HfCl_6:Bi^{3+}$ 。对比发现,掺杂  $Bi^{3+}$  后,  $Cs_2HfCl_6$  发射位置从 452 nm 红移至 461 nm, 且 PLQY 提高至 69.08% (如图 5(e))。掺杂  $Bi^{3+}$  后, 材料的稳定性也大大提高, 经过水蒸气处理 24 h 后, 荧光强度依然可以维持至最初的 92.84%。

B 位是  $Zr^{4+}$  的  $A_2ZrX_6$  双钙钛矿材料表现出高的 PLQY。Samuel 和 Yang 课题组<sup>[87-88]</sup>分别报道了 PLQY 为 60% 的  $Cs_2ZrCl_6$  和 PLQY 为 45% 的  $Cs_2ZrBr_6$ 。X 位的变化使  $Cs_2ZrX_6$  的发射光谱从 450~528 nm 可调, 如图 5(c) 所示。由于  $A_2ZrX_6$  的发光机理依然是自陷态发光, 因此光谱相对较宽, FWHM 达到 119 nm。但经过  $Bi^{3+}$  的掺杂后, 在 365 nm 激发的发射光谱明显变窄, FWHM 变窄至 76 nm, 如图 5(g) 所示。荧光寿命测试发现, 在不同波长激发时,  $Cs_2ZrCl_6:Bi$  的荧光寿命有显著不同, 在 365 nm 激发下的 PL 衰变速度大约是 244 nm 激发下的两倍。少量的金属掺杂也会提高  $A_2ZrX_6$  的 PLQY。Zhang 课题组所报道的 10%  $Sb^{3+}$  掺杂的  $Cs_2ZrCl_6$  出现 496 nm 和 622 nm 的双峰发射, 其 PLQY 可提高至 78%<sup>[131]</sup>。

### 4.3 $A_3B(III)_2X_9$ 型类钙钛矿材料

$A_3B_2X_9$  型类钙钛矿的 B 位是三价金属离子。 $Bi^{3+}$  与  $Pb^{2+}$  为等电子体, 而 Bi 的毒性比 Pb 小且更加稳定, 最早被作为替代元素而被研究。 $Sb^{3+}$  与  $Bi^{3+}$  同主族, 同样也被重点关注。此外, 随着 In 基双钙钛矿研究的深入, 近年来, 人们还发现了  $A_3In_2X_9$  的材料。目前,  $A_3B_2X_9$  型类钙钛矿材料主要有  $A_3Bi_2X_9$ 、 $A_3Sb_2X_9$  和  $A_3In_2X_9$ 。

2016 年, Tang 等<sup>[79]</sup>使用结晶的方法制备了  $A_3Bi_2X_9$  型类钙钛矿单晶, 通过 X 射线荧光 (XRF) 确定了 Br/Bi 为 4.51, 从而确定其分子式为  $MA_3Bi_2Br_9$ , 晶体结构如图 6(a) 所示。他们同时使用 LARP 法合成了  $MA_3Bi_2X_9$  ( $X = Cl, Br, I$ ) QDs,  $MA_3Bi_2X_9$  表现出 360~540 nm 可调的发射光谱。其中,  $MA_3Bi_2Br_9$  可观察到 430 nm 的深蓝色发射, PLQY 最高可达 12%。XRF 检测发现  $MA_3Bi_2Br_9$  CQDs 表面的 Br/Bi 为 5.12 (图 6(b)), 说明其更易形成表面富溴的结构。富卤素可以钝化 CQDs 表面, 使用过量的 Cl 钝化  $MA_3Bi_2Br_9$  CQDs 也可以证明这一点<sup>[73]</sup>。该课题组使用 LARP 法在前驱体溶液中加入过量的  $MACl$  和  $Bi-$

$Cl_3$ , 合成了  $MA_3Bi_2Br_9$  CQDs。当 Cl 的加入量为总卤素 33.3% 时, CQDs 更倾向于形成  $MA_3Bi_2Br_9$  结构, 并且多余的 Cl 会包裹在 QDs 表面, 结构示意图如图 6(c) 所示。由于 Cl 钝化表面缺陷, 使得 PLQY 从 12% 提高至 54.1%。紫外灯照射下的照片如图 6(d) 所示, 明显看到当 Cl 含量为 33.3% 时, 荧光亮度最高。但 Cl 的含量更大时, 会逐渐形成  $MA_3Bi_2Cl_9$  结构, 因此随 Cl 的含量增加, 发射光谱逐渐蓝移。

虽然  $MA_3Bi_2X_9$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 的光学性能在稳步提高, 但是稳定性依然不能满足要求。Niu 课题组<sup>[30]</sup>利用 LARP 法合成了  $Cs_3Bi_2X_9$  ( $X = Cl, Br, I$ ) QDs, 可以实现 393~545 nm 光谱可调, 其晶体结构和光谱如图 6(e)、(f) 所示。对比  $Cs_3Bi_2Br_9$  与  $MA_3Bi_2Br_9$  的热重分析, 在  $N_2$  条件下,  $Cs_3Bi_2Br_9$  的失重温度比  $MA_3Bi_2Br_9$  的高约 250 °C, 可以证明  $Cs_3Bi_2Br_9$  的热稳定性远高于  $MA_3Bi_2Br_9$ 。此外, Shi 等<sup>[132]</sup>采用水诱导的方法向  $Cs_3Bi_2Br_9$  QDs 中加入 1 mL 水, 荧光明显增强, PLQY 从 20.2% 提高至 46.4%。水诱导进一步提高了  $Cs_3Bi_2Br_9$  的稳定性,  $Cs_3Bi_2Br_9$  QDs 水诱导后会发生  $BiBr_3 + H_2O \rightarrow BiOBr + 2HBr$  反应,  $BiOBr$  会成为表面配体, 减少表面缺陷进而提高 PLQY, 且使  $Cs_3Bi_2Br_9$  QDs 更加稳定。而水诱导后的  $CsPbBr_3$  QDs 会立即分解为无荧光的  $CsBr$  和  $PbBr_2$ 。水诱导后的  $Cs_3Bi_2Br_9$  QDs 在 52 h 后, PLQY 是起初的 50%, 而  $CsPbBr_3$  QDs 在 5 h 后已无荧光。

由于  $Sb^{3+}$  与  $Bi^{3+}$  具有相似的半径和相同的价态,  $Cs_3Sb_2X_9$  也具有优异的光学性能<sup>[22, 89, 133]</sup>, 在发光领域备受关注。Yan 团队<sup>[20]</sup>使用两步沉积法合成了  $Cs_3Sb_2I_9$  薄膜, 该方法能够制备大颗粒 (>1  $\mu m$ ) 和非铅分层钙钛矿衍生物  $Cs_3Sb_2I_9$  的连续薄膜, 该材料具有微弱的红色荧光。通过计算探索晶体结构时发现,  $Cs_3Sb_2X_9$  的结构是由三维钙钛矿  $ABX_3$  沿 <111> 方向去除每第三层  $[BX_6]$  八面体得到的<sup>[134]</sup>, 如图 6(g) 所示。Song 团队<sup>[89]</sup>使用 LARP 方法合成了  $Cs_3Sb_2Br_9$  QDs, 也证明了该结构的形成过程 (图 6(h))。  $Cs_3Sb_2Br_9$  的晶胞包含被  $Cs^+$  阳离子包围的八面体  $[Sb_2Br_9]^-$  簇。  $Cs_3Sb_2Br_9$  容易在其表面形成  $SbBr_x$  壳, 从而增强其荧光发射和稳定性。一方面,  $SbBr_x$  壳层的带隙比内部  $Cs_3Sb_2Br_9$  更大, 形成了有利于辐射复合的准量子阱能带结构。另一方面, 由于紧凑的  $SbBr_x$  壳可作为抗水和聚集

的强载体,  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  QDs 表现出显著的光稳定性和水稳定性, 这与铋基钙钛矿十分类似。通过不同卤素的替代, 发现  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  QDs 可以实现 370~560 nm 光谱可调,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  的吸收光谱和 PL 光谱如图 6(i) 所示, 且  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  的荧光特性最佳, PLQY 可达 46%<sup>[89]</sup>。

虽然人们对  $\text{A}_3\text{In}_2\text{X}_9$  发光材料的研究相对较少, 但是也发现  $\text{A}_3\text{In}_2\text{X}_9$  具有极好的发光性能。

Chen 等<sup>[90]</sup>采用热注入方法合成了  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  NCs 和粉末(图 6(j)), 材料的发射光谱主峰位于 430 nm, 但是 FWHM 十分宽, 粉末的 FWHM 为 118 nm, 而 NCs 的 FWHM 接近 200 nm, 因此荧光为冷白光, PLQY 可达 26.3%。此外, 还发现  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  是一种双缺陷发光方式的长时间发光材料。在常温下, 发光持续时间达到 1 s; 当温度降低达到 77 K 时, 发光持续时间达到 10 s。

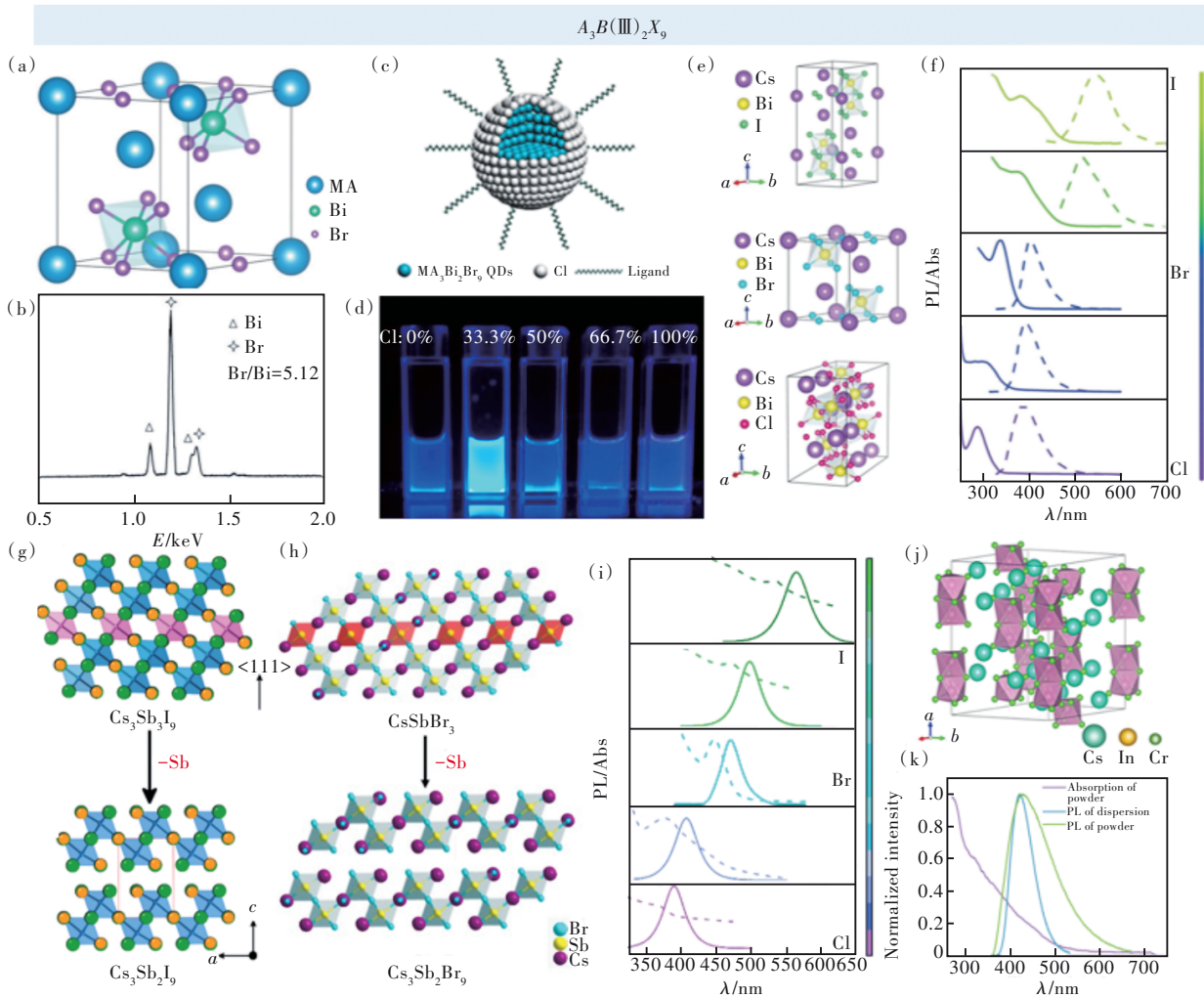


图 6 (a)  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  的结构示意图; (b)  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs 的 XRF 结果<sup>[79]</sup>; (c) Cl 钝化的  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs 示意图; (d)  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  325 nm 紫外灯激发下 NCs 溶液的照片<sup>[73]</sup>; (e)  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  的晶体结构 ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , 从下到上); (f)  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  的吸收光谱和 PL 光谱<sup>[30]</sup>; (g)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  的晶体结构形成<sup>[20]</sup>; (h)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  的晶体结构形成; (i)  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , 从下到上) 的吸收光谱和 PL 光谱<sup>[89]</sup>; (j)  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  的晶体结构; (k)  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  的吸收光谱和 PL 光谱<sup>[90]</sup>。

Fig.6 (a) Structure diagram of  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ . (b) XRF results of  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs<sup>[79]</sup>. (c) Schematic diagram of Cl passivation  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs. (d) Photographs of NCs solution excited by  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  with different Cl content<sup>[73]</sup>. (e) Crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , from bottom to top). (f) Absorption spectrum and PL spectrum of  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ <sup>[30]</sup>. (g) Crystal structure formation of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ <sup>[20]</sup>. (h) Crystal structure formation of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ . (i) Absorption spectra and PL spectra of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ <sup>[89]</sup>. (j) Crystal structure formation of  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ . (k) Absorption spectra and PL spectra of  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ <sup>[90]</sup>.

#### 4.4 $\text{A}_3\text{B}(\text{I})_2\text{X}_5$ 和 $\text{AB}(\text{I})\text{X}_3$ 型类钙钛矿材料

$\text{B}(\text{I})$  为  $\text{Cu}^+$  是近年来  $\text{AB}(\text{I})_2\text{X}_3$  和  $\text{A}_3\text{B}(\text{I})_2\text{X}_5$

型类钙钛矿材料的研究热点。Cu 基非铅钙钛矿因原料丰富、成本低、环境影响小、PLQY 高、稳定



性优于LHP等优点而备受关注。目前研究最多的Cu(I)类钙钛矿主要有 $\text{CsCu}_2\text{X}_3$ 和 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 两类。

Zheng等<sup>[23]</sup>以CsI和CuI为前驱体,利用反溶剂扩散结晶法合成了 $AB(\text{I})_2\text{X}_3$ 型类钙钛矿 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 单晶(图7(a))。其发射峰在568 nm,PLQY可达15.7%,是很有潜力的发光材料。Saparov团队<sup>[91]</sup>研究了 $\text{CsCu}_2\text{X}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )一维纳米带中不同卤素离子对PLQY的影响。发现 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 的PLQY仅有3.23%,而 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ 和 $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ 的PLQY可分别达到18.3%和48%。这种主要是由于不同卤素的一维纳米带中强电荷局域和结构畸变引起不同的自陷激子发射。Du等<sup>[135]</sup>通过计算表明, $\text{CsCu}_2\text{X}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )具有相同的晶体结

构,但具有三种不同的自陷态发光类型。其相对稳定性依赖于卤素, $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ 和 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 是最稳定的,而 $\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$ 则处于亚稳态<sup>[135]</sup>。很多有机物可以和 $\text{CsCu}_2\text{X}_3$ 类钙钛矿进行配位,起到晶体表面缺陷钝化的作用,实现荧光性能的提升。Xia等<sup>[136]</sup>采用溶液法合成 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ 时加入冠醚,因冠醚可以与 $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ 中的 $\text{Cs}^+$ 相互作用,使 $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ 的PLQY提升到78.3%(图7(b))。此外,Niu团队<sup>[137]</sup>采用近空间升华工艺和纳米级筛种策略,制备了具有定向纳米棒结构的大面积 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 厚膜,其激发与发射光谱如图7(c)所示。一维晶体结构 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 具有闪烁体特征,通过定向结构设计, $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 探测器的成像空间分辨率可达7.5 lp/mm。

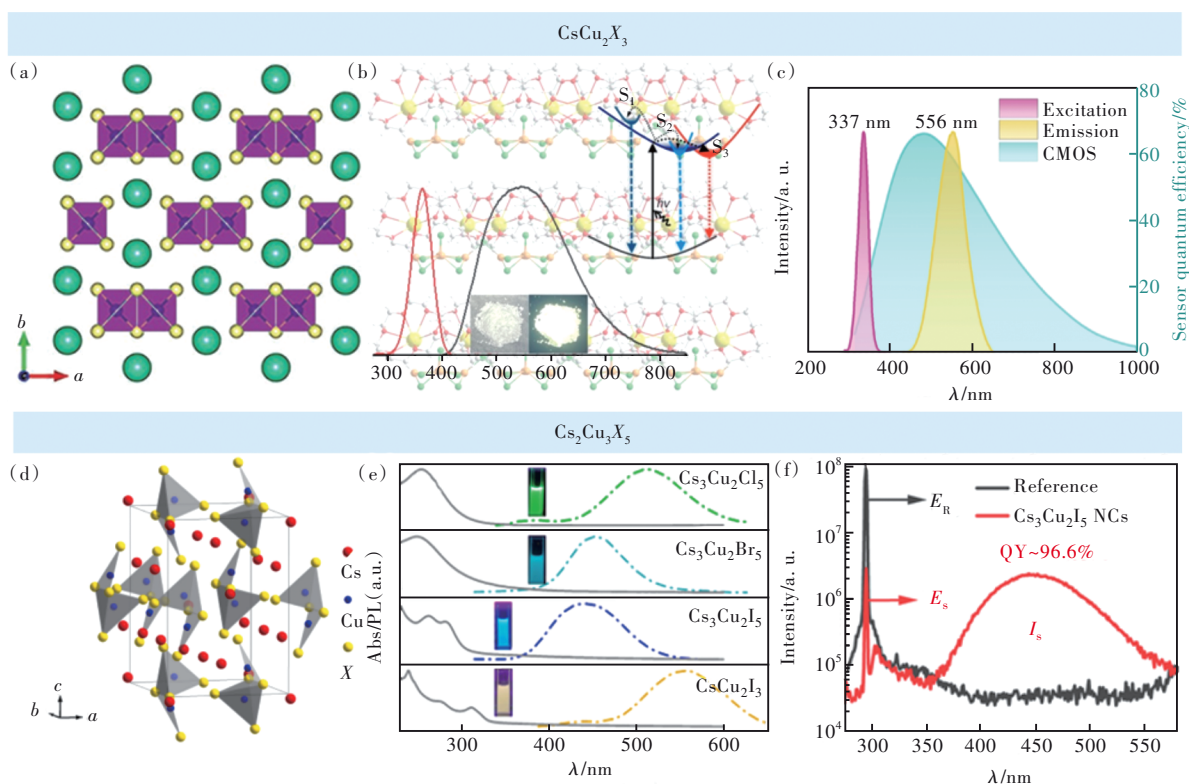


图7 (a) $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 晶体结构<sup>[23]</sup>;(b) $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 缺陷态发光机理示意图<sup>[136]</sup>;(c) $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 的激发与发射光谱<sup>[137]</sup>;(d) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 晶体结构示意图;(e) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 的吸收与发射光谱<sup>[92]</sup>;(f) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的PLQY测试<sup>[93]</sup>。

Fig.7 (a) Crystal structure of  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ <sup>[23]</sup>. (b) Schematic diagram of luminescence mechanism of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  defect state<sup>[136]</sup>. (c) The EX and PL spectra of  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ <sup>[137]</sup>. (d) Diagram of crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ . (e) Absorption and emission spectra of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ <sup>[92]</sup>. (f) Quantitative PL spectra collected with integrating sphere for PLQY calculation of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ <sup>[93]</sup>.

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 是目前研究较多的 $A_3B(\text{I})_2\text{X}_5$ 型类钙钛矿材料。2019年,Saparov等<sup>[138]</sup>率先合成出具有接近100%PLQY的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ( $0 \leq x \leq 5$ )。Liu等<sup>[92]</sup>通过调控水致晶相转变过程,采用一锅法制备出稳定的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )纳米晶,其晶体

结构如图7(d)所示。卤素的改变可以实现荧光发射峰在441~512 nm可调(图7(e)),其中 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的PLQY接近100%(图7(f)),远高于 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 材料<sup>[93]</sup>。从图7(d)可以看出, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的晶体结构不再是八面体,更倾向于形成四面体,因此发



光的机理与八面体钙钛矿结构存在很大区别。铜基类钙钛矿一般是自陷态发光,激发位置一般为 254 nm 附近,具有较大的斯托克斯位移。此外,这类材料的缺陷态可能不止一个,因此激子从缺陷态到基态所辐射的能量也不唯一,所以导致铜基类钙钛矿的发射光谱较宽。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$  和  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的 FWHM 分别为 97, 73, 94 nm, 这与缺陷态发光的特性是一致的。 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  和  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的发光位置分别为黄色与蓝色区域,在光致发光中可以通过调节两者的含量进而制备白光 LED 用于固体照明<sup>[139-140]</sup>。

#### 4.5 其他类钙钛矿材料

含有  $\text{Eu}^{2+}$  的类钙钛矿材料往往具有蓝色的特征发射峰,并且 FWHM 一般较窄,光谱纯度高,有望用于高清显示领域。Yang 等<sup>[94]</sup>通过热注入合成了具有均匀尺寸分布的单晶  $\text{CsEuCl}_3$  QDs, 如图 8(a)、(b)所示。 $\text{CsEuCl}_3$  的发射峰位于 435 nm, FWHM 仅为 19 nm(图 8(c))。所制备的  $\text{CsEuCl}_3$  溶液在惰性气氛中表现出数月的高稳定性。但是在空气中它迅速变成红色发射,因为  $\text{Eu}^{2+}$  在空气中极易被氧化成  $\text{Eu}^{3+}$ 。当将 QDs 嵌入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 基质中时,它在连续激光照射下仍能保持稳定的发射,PL 偏移和降低可忽略不

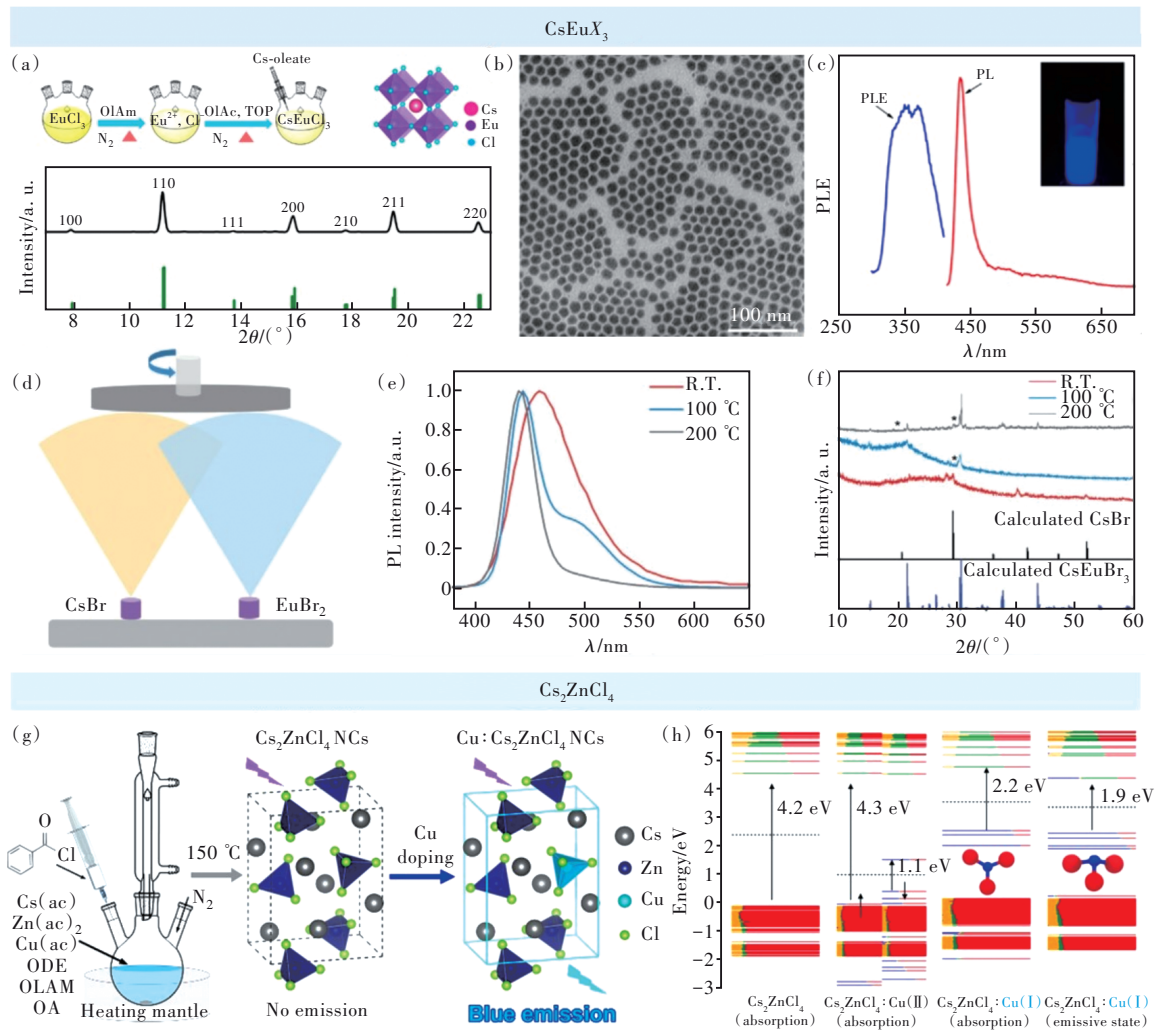


图 8  $\text{CsEuCl}_3$  的合成示意图与 XRD 图(a)、TEM 图像(b)、吸收和 PL 光谱(c)<sup>[94]</sup>;  $\text{CsEuBr}_3$  的双源真空沉积示意图(d)、PL 光谱(e)和 XRD 图(f)<sup>[95]</sup>;  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  和  $\text{Cu}:\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  量子点的合成示意图与晶体结构(g)及其  $2\times 2\times 2$  晶胞  $\Gamma$  点的电子结构(h)<sup>[142]</sup>。

Fig.8 Synthesis scheme and XRD pattern(a), TEM image(b), absorption and PL spectra(c) of  $\text{CsEuCl}_3$ <sup>[94]</sup>. Synthesis scheme (d), PL spectra(e) and XRD pattern(f) of  $\text{CsEuBr}_3$ <sup>[95]</sup>. (g) Synthesis of  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Cu}:\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  CQDs and their crystal structures. (h) Calculate the electronic structures at the  $\Gamma$  point of the  $2\times 2\times 2$  unit cells of  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Cu}(\text{II})$ , and  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Cu}(\text{I})$ <sup>[142]</sup>.

计。Tang等<sup>[95]</sup>还使用固相双源共蒸的方法成功制备出CsEuBr<sub>3</sub>薄膜(图8(d)),探究了薄膜的光学性能和结晶性能(图8(e)、(f)),并成功实现了电致发光。但器件的亮度较低,稳定性还需提高。

Li等<sup>[141]</sup>报道了通过简单的热注入法合成平均尺寸为51.5 nm的Eu<sup>2+</sup>掺杂CsBr NCs。制备的CsBr:Eu<sup>2+</sup>NC在440 nm处显示出强发射峰,FWHM为31 nm,PLQY高达32.8%,可持续至少60 d。此外,通过将Ca<sup>2+</sup>离子共掺杂到NCs中,CsBr:Eu<sup>2+</sup>NC的尺寸和FWHM可以分别调节到18.9 nm和29 nm。将蓝色发射CsBr:Eu<sup>2+</sup> NCs和YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉与365 nm GaNLED芯片组合,制备了白光LED。因此,Eu基LFMHPs是很有潜力的蓝色发光材料,但是其难合成、易氧化的问题亟需解决。

Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>具有快速无俄歇紫外发光的特点,是高能X射线探测领域感兴趣的宽带隙闪烁体材料。通过金属掺杂元素,可以调整Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>的发射位置,实现可见区发射。Infante等<sup>[142]</sup>报道了在Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>中掺杂Cu<sup>+</sup>离子(图8(g)),实现了强烈的蓝色发射,PLQY达到55%。蓝色发射原因是[CuCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>单元中的Cu(I)离子产生隙间态,光生激子被隙间态捕获而实现激子发射(图8(h))。

## 5 LFMHPs材料在LED中的应用

由于LFMHPs材料具有优异的荧光特性,因此常作为发光材料用于LED中。LED有光致发光(PL)和电致发光(EL)两种发光机制<sup>[143]</sup>。在光致发光LED中,常用紫外发射的芯片激发LFMHPs材料荧光发射,形成复合发光。根据发射光谱的特点,多制备成白光器件,可用于白光照明或液晶显示的背光源,这类发光器件可称为紫外驱动LED。而电致发光机制的LED则是将LFMHPs材料作为发光层,制备成电流驱动的发光器件,通过注入载流子,激发发光层,使激子辐射复合产生光子。

### 5.1 紫外光驱动白光LED

制备WLED主要有两种方法:一是采用单色红、绿、蓝LED混合实现白光发射;二是采用紫外芯片激发荧光粉实现复合白光发射<sup>[144]</sup>。紫外光驱动白光LED(UV-WLED)因发光效率高、剪作时间长、工艺简单等优点,持续受到人们的广泛关注。流明效率(LE)、显色指数(CRI)、相关色温(CCT)和颜色坐标(CIE)是描述WLED的主要参数。LE是衡量光源产生可见光功率消耗的指标,

等于光通量(lm)与功率(W)的比率,这是UV-LED最重要的参数。CRI代表光源与理想光源或自然光源相比真实显示各种物体颜色的能力,具有高CRI的光源是显示和照明的理想光源。CCT是一个理想黑体的温度,它辐射出的光的颜色与光源的颜色相当。一般情况下,CCT大于6000 K的被认为是冷白光,CCT较低的被认为是暖白光。CIE颜色坐标是波长和人眼感知颜色之间的定量联系,通常使用CIE 1931色度图和CIE 1976色度图。随着超高清显示的发展,对LED显示提出了更高的要求,如舒适性、安全性和更高的显色指数<sup>[145-146]</sup>。

LFMHP具有PLQYs高、发射光谱宽、制备简便、成本低等优点,被认为是制备UV-LED的理想材料<sup>[54,147]</sup>。近年来,新开发的A<sub>2</sub>B(Ⅰ)B(Ⅲ)X<sub>6</sub>和A<sub>2</sub>B(Ⅳ)X<sub>6</sub>型双钙钛矿材料如Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>:Sb<sup>[148]</sup>和Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>[97]</sup>已成功用于UV-WLED的制备。Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>:Sb的CIE颜色坐标如图9(a)所示,其荧光发射位置在蓝光区域,与红光发射的Sr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>8</sub>:Eu和商用绿光发射的β-SiAlON:Eu混合,制备出UV-WLED。该器件在20 mA电流驱动下的发射光谱如图9(b)所示。采用Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>:Sb制备的全光谱暖白光具有良好的显色指数90.6,色温为3972.6 K,CIE坐标为(0.39,0.40)<sup>[148]</sup>。对于Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi材料,当Bi<sup>3+</sup>的掺杂量为2.75%时,Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:2.75%Bi具有更高的PLQYs和优异稳定性,因此Tang课题组将其与黄色荧光粉Ba<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu和GaAlSiN<sub>3</sub>:Eu混合,涂覆在商用的365 nm LED芯片上并固化,构筑了UV-WLED<sup>[133]</sup>。对应的电致发光谱如图9(c)所示,PL光谱在400~700 nm,UV-WLED的CIE坐标为(0.36,0.37),色温为4486 K的暖白光,如图9(d)所示。

Niu等<sup>[30]</sup>将具有蓝光(410 nm)发射的Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>和黄光发射的Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)与紫光发射的GaN芯片结合,制备了UV-WLED,对应的色温为8477.1 K,如图9(e)所示。器件在407 nm和551 nm处呈现出两个发射峰,分别对应于Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> QDs和YAG的发射。Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>/GaN、YAG和UV-WLED的CIE色坐标分别为(0.18,0.03)、(0.40,0.57)和(0.29,0.30),如图9(f)所示。所制备的UV-WLED表现出良好的光稳定性,在365 nm的紫外灯照射16 h后,器件的PL可达初始值的

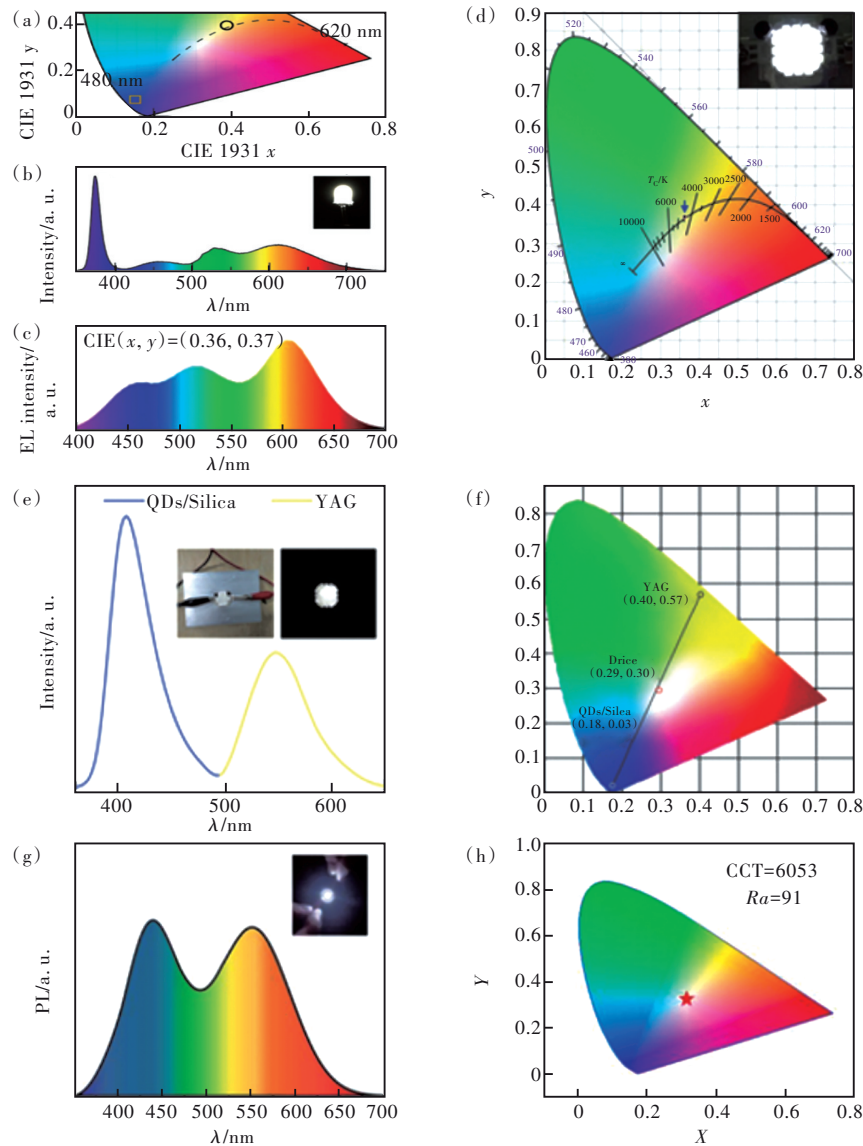


图9 紫外芯片驱动  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}$  所制备 UV-WLED 的 CIE 坐标 (a) 和发光光谱 (b)<sup>[148]</sup>;  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}$  基 WLED 的发光光谱 (c) 和 CIE 颜色坐标 (d)<sup>[97]</sup>; 紫外驱动蓝光  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  和黄光稀土荧光粉 YAG 所得 WLED 的 EL 光谱 (e) 和 CIE 颜色坐标 (f)<sup>[30]</sup>; 紫外驱动  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{CsCu}_2\text{I}_3$  共混纳米晶的发射光谱 (g) 和 CIE 颜色坐标 (h)<sup>[92]</sup>。

Fig.9 CIE diagram (a) and luminescence spectra (b) of  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}$  based UV-WLED<sup>[148]</sup>. Luminescent spectra (c) and CIE color coordinates (d) of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:2.75\%\text{Bi}$  based UV-WLEDs<sup>[97]</sup>. EL spectra (e) and CIE color coordinates (f) of UV-WLED prepared by combining blue emission  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  quantum dots and yellow emission rare earth phosphor YAG<sup>[30]</sup>. Emission spectra (g) and CIE color coordinates (h) of mixing  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  NCs and  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  NCs coated on the UV (310 nm) LED<sup>[92]</sup>.

78%。该器件在 60 °C 加热 15 h 后 PL 强度仍可达初始值的 68%。铜基类钙钛矿  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  和  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  的荧光位置分别为蓝光区和黄光区, 因此可以直接将  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  与  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  按比例混合调节成白光, 进而制备成 UV-WLED。Liu 等<sup>[30]</sup>报道了将  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  与  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  按 1:3.4 的质量比混合, 然后涂覆聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 制备出 UV-WLED。对应的发射光谱和 CIE 色度图如图 9(g) 和 9(h) 所示,

UV-WLED 实现了 (0.32, 0.34) 的 CIE 坐标, 对应色温为 6 053 K, CRI 可达 91, 属于纯白光范围。器件在工作电流 <30 mA 时, UV-WLED 的最大亮度为 1 558  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 最大电流效率为 0.91  $\text{cd}/\text{A}$ , 最大功率效率为 0.70  $\text{lm}/\text{W}$ 。该器件的发光稳定性还有待提高, 在 6 V 的工作电压下, 2 h 后亮度下降到初始状态的 55%。这是由于工作过程中产生的热量使 WLED 的发光效率逐渐降低。

综上所述,LFMHPs在制备的UV-WLED方面发展迅速,表2总结了基于LFMHPs所制备的UV-WLED性能参数。目前,LFMHPs应用于UV-WLED还没有

达到商业化要求,主要是因为其稳定性、显色指数等方面还有待提高,这不仅需要提高材料的稳定性以及荧光效率,在器件的设计方面还需要进一步研究。

表 2 由非铅卤化物类钙钛矿材料制成的 UV-WLED

Tab. 2 UV-WLEDs based on lead-free metal halide perovskite variants

发光材料	器件结构	CCT/K	CIE (x, y)	CRI	PL/nm	Ref
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> QDs	黄光:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (YAG)	8 477.1	(0.29, 0.30)	—	350~650	[30]
	紫光:GaN					
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> :Bi、Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> :Sb	商用 365 nm UV 芯片	4 888	(0.35, 0.34)	72.6	425~800	[130]
	商用 365 nm UV 芯片					
Cs <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub> :7%Bi	CaAlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>	5 315	(0.34, 0.34)	92.5	—	[86]
	(Ba, Sr) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>					
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> /BiOBr	商用 365 nm UV 芯片	—	(0.32, 0.33)	—	350~700	[132]
	(Ba, Sr) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>					
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> 、CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	商用 310 nm UV 芯片	6 053	(0.32, 0.34)	91	350~700	[92]
	Ba <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup>					
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> :2.75%Bi	GaAlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>	4 486	(0.36, 0.37)	—	400~700	[97]
	商用 365 nm UV 芯片					
Cs <sub>2</sub> NaInCl <sub>6</sub> :Sb	Sr <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>8</sub> :Eu <sup>2+</sup>	3 972.6	(0.39, 0.40)	—	400~750	[148]
	β-SiAlON:Eu <sup>2+</sup>					
	商用 370 nm UV 芯片					

5.2 电致 LED

电致 LED 器件具有发光效率高、功耗小等优点。典型的电致 LED 器件包含发射层(EL)、空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL)、正负电极。电致 LED 器件的工作原理是在施加偏压下,空穴和电子分别通过 HTL 和 ETL 注入发光层,辐射复合发光。描述电致 LED 的主要参数包括:发射光谱(EL)、亮度、CIE 坐标、外量子效率(EQE)、起亮

电压(V<sub>on</sub>)、稳定性。EL是描述在电致发光时器件在不同电压的发射光谱与强度。亮度是描述单位面积的光通量,单位为 cd/m<sup>2</sup>。EQE代表器件产生的光子总数占外电路经过电子数的百分比,主要反映了输入功率的利用率,发光效率越高,器件的热损耗越小,能量利用率越高。V<sub>on</sub>可以体现器件的能耗高低,V<sub>on</sub>越低,器件的能耗越低。目前,LFMHPs作为发光层在电致 LED 器件应用报道较少,表 3 汇

表 3 非铅卤化物类钙钛矿电致发光 LED

Tab. 3 Electroluminescent LEDs based on lead-free halide perovskite variants

发光材料	器件结构	EL/nm	EQE <sub>max</sub> /%	稳定性	L <sub>max</sub> /(cd·m <sup>-2</sup> )	Ref
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	ITO/PEDOT:PSS/Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> I <sub>9</sub> /TPBi/LiF/Al	—	10 <sup>-8</sup>	—	—	[21]
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> NCs	ITO/ZnO/PEI/Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> /TCTA/MoO <sub>3</sub> /Al	408	~0.206	—	20~30	[22]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	ITO/PEDOT:PSS/PolyTPD/PVK/CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> /TCTA/MoO <sub>3</sub> /Au	568	1.35	T <sub>50</sub> =14.6 h	357.8	[24]
[N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	ITO/PEDOT:PSS/TEA <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> /TPBi/LiF/Al	463	0.11	—	85	[25]
CsEuBr <sub>3</sub>	ITO/LiF/CsEuBr <sub>3</sub> /LiF/TPBi/LiF/Al	448	6.5	T <sub>50</sub> =50 min	15.9	[95]
Cs <sub>2</sub> AgIn <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> Cl <sub>6</sub>	ITO/PVK/Cs <sub>2</sub> AgIn <sub>0.9</sub> Bi <sub>0.1</sub> Cl <sub>6</sub> /TPBi/LiF/Al	—	0.08	T <sub>50</sub> =48.53 min	158	[149]
Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>	Al/LiF/TPBi/Cs <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> /NiO/ITO	445	1.12	T <sub>50</sub> =108 h	263.2	[150]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> /TPBi/LiF/Al	550	0.17	T <sub>50</sub> =5.2 h	47.5	[151]
CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	ITO/PEDOT:PSS/TAPC/TCTA/CsCu <sub>2</sub> I <sub>3</sub> /TmPyPB/LiF/Al	568	7.4	T <sub>70</sub> =20 h	100	[152]

T<sub>50</sub>: 在 25 °C 下,LEDs 的半衰期; T<sub>70</sub>为器件亮度为 100 cd/m<sup>2</sup>条件下维持的时间长度。



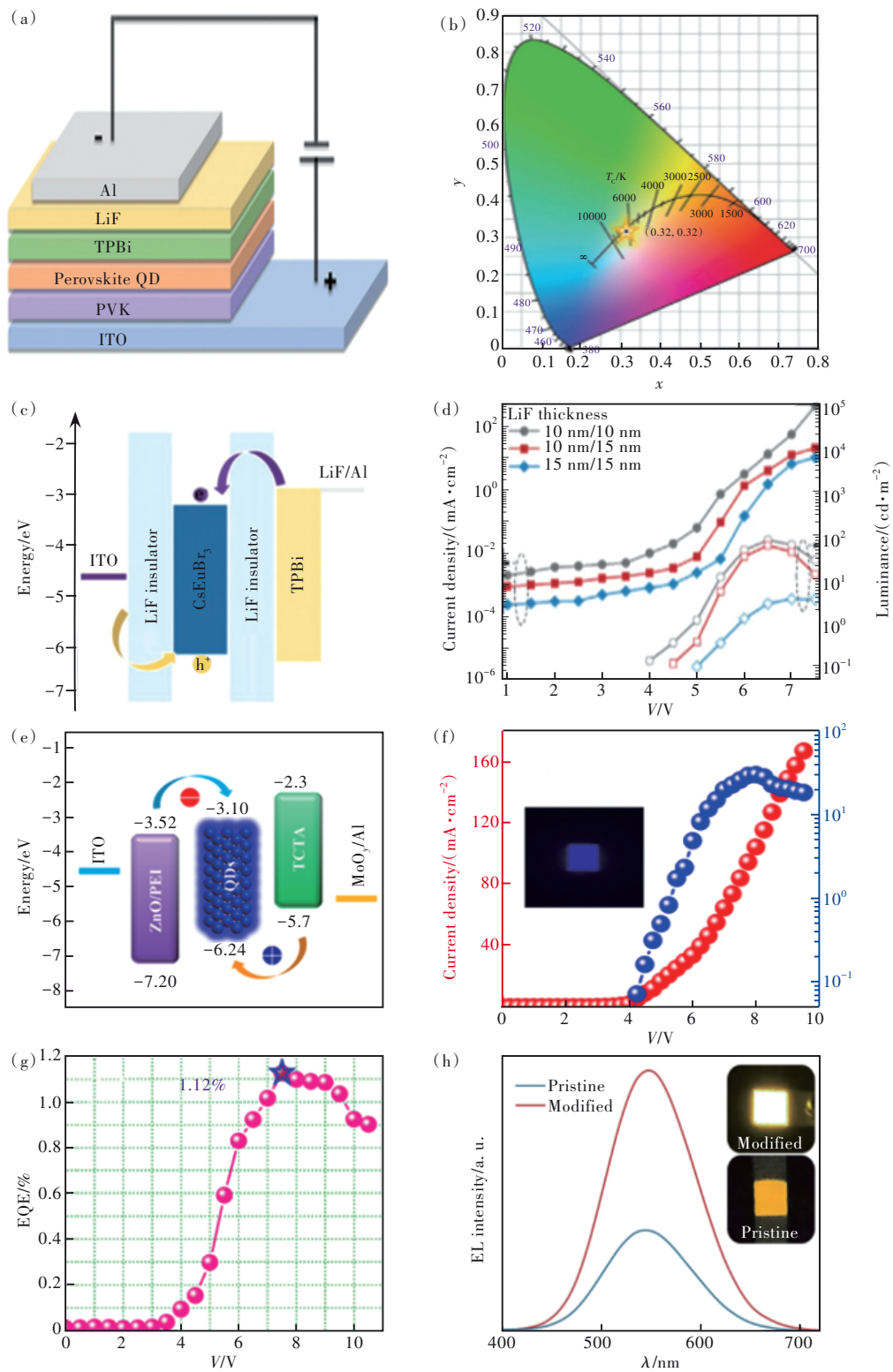


图 10  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  基电致发光器件的器件结构(a)和 CIE 色坐标(b)<sup>[149]</sup>;  $\text{CsEuBr}_3$  基电致发光器件的能级结构图(c)和电流密度-电压-亮度曲线(d)<sup>[95]</sup>;  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  基电致发光器件的能级结构图(e)和电流密度-电压-亮度曲线(f)<sup>[22]</sup>; (g)  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  基电致发光器件的 EQE-电压曲线<sup>[150]</sup>; (h) 掺杂和未掺杂 PVK 的  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  发光器件在 6.0 V 工作电压下的 EL 光谱<sup>[24]</sup>。

Fig. 10 Device structure(a) and CIE coordinates(b) of  $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  QDs based electroluminescence light-emitting diode<sup>[147]</sup>. Energy level alignment(c) and current density-voltage-luminance curves(d) of  $\text{CsEuBr}_3$  based LEDs<sup>[129]</sup>. Energy levels alignment(e) and current density-voltage-luminance curves(f) of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  based LEDs<sup>[22]</sup>. (g) Dependence of EQE of the device on bias voltage<sup>[150]</sup>. (h) EL spectra of the pristine and PVK-modified  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  LEDs operated at 6.0 V<sup>[24]</sup>.

总结了目前报道的可以实现电致发光的非铅类钙钛矿材料及器件发光性能。相比于铅基钙钛矿,能实现电致发光的非铅类钙钛矿材料种类相对较少,电致LED最大EQE不足7%,器件性能尚有巨大的提升空间。

Qu等<sup>[149]</sup>以 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  QDs为发光层、PVK为空穴传输层、TPBi为电子传输层,制备了结构如图10(a)所示的电致发光器件。器件的电致发光光谱很宽,CIE色度坐标为(0.32, 0.32),属于典型的暖白区域(图10(b))。由于 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$  QDs的成膜性较差,薄膜上容易产生裂纹与孔洞,使得器件的整体性能较差。最大亮度仅有 $34.7\text{ cd/m}^2$ ,电压为12 V时的电流效率和EQE分别为 $0.058\text{ cd/A}$ 和 $0.064\%$ 。向QDs中加入三苯基氧化膦(TPPO)后,可以有效减少薄膜中的裂纹从而抑制漏电流的产生,不仅降低了启亮电压,亮度也有了明显提升,达到 $158\text{ cd/m}^2$ 。同时,器件的稳定性也有了明显提高,半衰期( $T_{50}$ )达到48.5 min。与TPPOT的作用类似,在器件中加入超薄绝缘层也可以起到抑制漏电流的作用。Tang等<sup>[95]</sup>将 $\text{CsEuBr}_3$ 发光层用两层绝缘LiF包裹(图10(c)),不仅使在发光层中存在的隧穿电流被双层LiF有效抑制,降低漏电流,还能够抑制 $\text{CsEuBr}_3$ 与传输层界面处的荧光猝灭,进而提高器件的性能。优化后器件的EQE达到6.5%,半衰期为50 min。调控能级匹配也可以大幅提升发光器件性能。Ma等<sup>[121]</sup>以 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  QDs为发光层,采用ZnO/PEI双层电子传输层和TCTA/ $\text{MoO}_3$ 双层空穴传输层,制备了器件结构为ITO/ZnO/PEI/ $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ /TCTA/ $\text{MoO}_3$ /Al的电致发光器件,其能带结构如图10(e)所示。通过调控各传输层的能级匹配,实现了电流的平衡注入,器件在低电压(4 V)下可实现稳定电致发光(图10(f))。器件运行9 h后,还能保持初始亮度的90%,但器件的亮度不高,仅有 $29.6\text{ cd/m}^2$ ,仍有很大的提升空间。此外,铜基类钙钛矿也是优异的电致发光器件材料。2020年,Shi等<sup>[150]</sup>以高温热注入法合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  QDs为发光材料,制备了发射峰位于445 nm的电致发光器件。在7.5 V的驱动电压下,器件的最高亮度达到 $262.6\text{ cd/m}^2$ ,EQE为1.12%(图10(g))。器件的稳定性良好, $T_{50}$ 可以达到108 h。除了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 以外,铜基类钙钛矿 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 也成功实现了电致发光。Shi课题组还以反溶剂结晶法合

成的黄光发射 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 为发光层,制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/ $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ /TPBi/LiF/Al的电致发光器件。器件的亮度为 $47.5\text{ cd/m}^2$ ,EQE为0.17%,CIE坐标为(0.43, 0.52),电致光谱如图10(h)所示<sup>[151]</sup>。Kim等<sup>[152]</sup>采用真空热蒸发的方法将 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 通过共沉积的方式掺杂到不同的有机主体中。通过采用与 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 具有匹配能级的有机主体,成功地实现了载流子的高效复合和激子的空间限域,获得了器件性能的大幅提升。在没有主体只有 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 作为发光层时,亮度仅有 $162\text{ cd/m}^2$ ,EQE仅有0.2%。当 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 掺杂到mCP和TcTa时,亮度与EQE有很大的提高,亮度分别达到了 $2540\text{ cd/m}^2$ 和 $1644\text{ cd/m}^2$ ,EQE也有明显提升,分别为0.75%与1.51%。

## 6 总结与展望

在新一代显示与照明需求的推动下,探索低毒、高稳定性的LFMHPs发光材料的研究工作取得了显著进展。本文总结了LFMHPs发光材料的晶体结构特点及荧光特性,归纳了不同类型LFMHPs材料的结构与性能,梳理了LFMHPs材料在光致和电致LED中的应用。总的来说,基于LFMHPs的电致发光器件在发光性能和稳定性方面取得了长足的进步,但其发光亮度和EQE仍然远远落后于铅基钙钛矿。STE发射是目前大多数LFMHPs材料的发光机制,激子与晶格的强烈耦合是产生STE的必要条件。晶体的体缺陷和表面缺陷将显著影响材料的FWHM和PLQY等发光性能,深入理解缺陷的形成机制,发展新的晶体合成方法和表面钝化技术,将有助于改善LFMHPs材料的成膜性和传输性,从而大幅提升材料的发光性能。从发光器件的角度而言,由于LFMHPs材料PLQY较低和成膜性较差,绝大多数LFMHPs发光材料都是通过紫外芯片驱动实现光致发光,能实现电致发光的材料很少。目前LFMHPs发光材料电致发光器件在能级匹配、界面作用等方面的研究均不够完善,未来在改善LFMHPs材料发光性能本身的同时,开发与之能级和载流子迁移率匹配的传输材料也是实现高效电致发光器件的重要途径。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230058>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LI X, GAO X P, ZHANG X T, *et al.* Lead-free halide perovskites for light emission: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(4): 2003334-1-33.
- [ 2 ] WELLS H L. Über die Cäsium- und kalium-bleihalogenide [J]. *Z. Anorg. Chem.*, 1893, 3(1): 195-210.
- [ 3 ] WEBER D. Das Perovskitsystem  $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Pb}, \text{Sn}_{1-n}\text{X}_3]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) / The perovskite system  $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Pb}_n\text{Sn}_{1-n}\text{X}_3]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [J]. *Z. Naturforsch. B*, 1979, 34(7): 939-941.
- [ 4 ] DIETER W.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$  ( $x = 0-3$ ), a Sn(II)-system with cubic perovskite structure [J]. *Z. Naturforsch. B*, 1978, 33(8): 862-865.
- [ 5 ] WEBER D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb(II)-system with cubic perovskite structure [J]. *Z. Naturforsch. B*, 1978, 33(12): 1443-1445.
- [ 6 ] MITZI D B, FEILD C A, HARRISON W T A, *et al.* Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure [J]. *Nature*, 1994, 369(6480): 467-469.
- [ 7 ] MITZI D B, CHONDROUDIS K, KAGAN C R. Organic-inorganic electronics [J]. *IBM J. Res. Dev.*, 2001, 45(1): 29-45.
- [ 8 ] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [ 9 ] KIM H S, LEE C R, IM J H. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2: 591-1-7.
- [ 10 ] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(9): 687-692.
- [ 11 ] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.
- [ 12 ] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.* Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [ 13 ] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [ 14 ] JIANG J, CHU Z M, YIN Z G, *et al.* Red perovskite light-emitting diodes with efficiency exceeding 25% realized by co-spacer cations [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204460-1-8.
- [ 15 ] LIU Z, QIU W D, PENG X M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with EQE exceeding 28% through a synergetic dual-additive strategy for defect passivation and nanostructure regulation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(43): 2103268-1-9.
- [ 16 ] HAILEGNAW B, KIRMAYER S, EDRI E, *et al.* Rain on methylammonium lead iodide based perovskites: possible environmental effects of perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(9): 1543-1547.
- [ 17 ] WANG K, LIANG Z Q, WANG X Q, *et al.* Lead replacement in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskites [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2015, 1(10): 1500089.
- [ 18 ] ISHII A, HASEGAWA M. An interfacial europium complex on  $\text{SiO}_2$  nanoparticles: reduction-induced blue emission system [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 11714-1-8.
- [ 19 ] JIA H R, SHI H F, YU R N, *et al.* Biuret induced tin-anchoring and crystallization-regulating for efficient lead-free tin halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Small*, 2022, 18(17): 2200036.
- [ 20 ] SAPAROV B, HONG F, SUN J P, *et al.* Thin-film preparation and characterization of  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ : a lead-free layered perovskite semiconductor [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(16): 5622-5632.
- [ 21 ] SINGH A, CHIU N C, BOOPATHI K M, *et al.* Lead-free antimony-based light-emitting diodes through the vapor-anion-exchange method [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(38): 35088-35094.
- [ 22 ] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, *et al.* Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  quantum dots [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 385-394.
- [ 23 ] LIN R C, GUO Q L, ZHU Q, *et al.* All-inorganic  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  single crystal with high-PLQY ( $\approx 15.7\%$ ) intrinsic white-light emission via strongly localized 1D excitonic recombination [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1905079-1-7.
- [ 24 ] MA Z Z, JI X Z, WANG M, *et al.* Carbazole-containing polymer-assisted trap passivation and hole-injection promotion

- for efficient and stable CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-based yellow LEDs [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(27): 2202408-1-12.
- [25] LIU X Y, YUAN F, ZHU C R, *et al.* Near-unity blue luminance from lead-free copper halides for light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106664.
- [26] CHANG X Q, MARONGIU D, SARRITZU V, *et al.* Layered germanium hybrid perovskite bromides: insights from experiments and first-principles calculations [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(31): 1903528-1-9.
- [27] JU M G, DAI J, MA L, *et al.* Lead-free mixed tin and germanium perovskites for photovoltaic application [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(23): 8038-8043.
- [28] YANG B, CHEN J S, YANG S Q, *et al.* Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(19): 5359-5363.
- [29] ZHANG R L, MAO X, YANG Y, *et al.* Air-stable, lead-free zero-dimensional mixed bismuth-antimony perovskite single crystals with ultra-broadband emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(9): 2725-2729.
- [30] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, *et al.* All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1): 1704446-1-11.
- [31] PAL J, MANNA S, MONDAL A, *et al.* Colloidal synthesis and photophysics of M<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (M=Cs and Rb) nanocrystals: lead-free perovskites [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(45): 14187-14191.
- [32] CREUTZ S E, CRITES E N, DE SIENA M C, *et al.* Colloidal nanocrystals of lead-free double-perovskite (elpasolite) semiconductors: synthesis and anion exchange to access new materials [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(2): 1118-1123.
- [33] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [34] ABDELBAR M F, EL-KEMARY M, FUKATA N. Downshifting of highly energetic photons and energy transfer by Mn-doped perovskite CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals in hybrid organic/silicon nanostructured solar cells [J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105163-1-9.
- [35] YANG J, YUAN X, FAN L, *et al.* Enhancing Mn emission of CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals *via* incorporation of rubidium ions [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2021, 133: 111080-1-7.
- [36] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [37] CHENG P F, FENG L, LIU Y F, *et al.* Doped zero-dimensional cesium zinc halides for high-efficiency blue light emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(48): 21414-21418.
- [38] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [39] SUN Y, PENG J J, CHEN Y N, *et al.* Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN)<sub>2</sub> additive [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 46193-1-7.
- [40] SIDDIQUE Z, PAYNE J L, IRVINE J T S, *et al.* Effect of halide-mixing on tolerance factor and charge-carrier dynamics in (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>) perovskites powders [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, 31(21): 19415-19428.
- [41] GHOSH S, PRADHAN B. Lead-free metal halide perovskite nanocrystals: challenges, applications, and future aspects [J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(3): 300-312.
- [42] BI C H, WANG S X, LI Q, *et al.* Thermally stable copper(II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(5): 943-952.
- [43] HOEFLER S F, TRIMMEL G, RATH T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review [J]. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.*, 2017, 148(5): 795-826.
- [44] JIN Z X, ZHANG Z, XIU J W, *et al.* A critical review on bismuth and antimony halide based perovskites and their derivatives for photovoltaic applications: recent advances and challenges [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(32): 16166-16188.
- [45] ZHAO T X, XIN J W, JIANG Y N, *et al.* A novel strategy to synthesize dual blue fluorescent-magnetic EuCl<sub>2</sub> nanocrystals *via* one-pot method with controlled morphologies using urea [J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, 35(9): 1800106-1-6.
- [46] KHAN S A, LI C, JALIL A, *et al.* Development of structure and tuning ability of the luminescence of lead-free halide perovskite nanocrystals (NCs) [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 420: 127603-1-29.



- [ 47 ] DI J Y, CHANG J J, LIU S Z. Recent progress of two-dimensional lead halide perovskite single crystals: crystal growth, physical properties, and device applications [J]. *EcoMat*, 2020, 2(3): e12036-1-24.
- [ 48 ] AKKERMAN Q A, MANNA L. What defines a halide perovskite? [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2): 604-610.
- [ 49 ] JEON M G, YUN S, KIRAKOSYAN A, *et al.* Scale-up synthesis of organometal halide perovskite nanocrystals (MAPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I) [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(24): 19369-19374.
- [ 50 ] AKIN S, AKMAN E, SONMEZOGLU S. FAPbI<sub>3</sub>-based perovskite solar cells employing hexyl-based ionic liquid with an efficiency over 20% and excellent long-term stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(28): 2002964-1-8.
- [ 51 ] LI X M, CAO F, YU D J, *et al.* All inorganic halide perovskites nanosystem: synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. *Small*, 2017, 13(9): 1603996-1-24.
- [ 52 ] QUAN L N, DE ARQUER F P G, SABATINI R P, *et al.* Perovskites for light emission [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(45): 1801996.
- [ 53 ] STEELE J A, LAI M L, ZHANG Y, *et al.* Phase transitions and anion exchange in all-inorganic halide perovskites [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2020, 1(1): 3-15.
- [ 54 ] LUO J J, HU M C, NIU G D, *et al.* Lead-free halide perovskites and perovskite variants as phosphors toward light-emitting applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(35): 31575-31584.
- [ 55 ] PARK B W, PHILIPPE B, ZHANG X L, *et al.* Bismuth based hybrid perovskites A<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (A: methylammonium or cesium) for solar cell application [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(43): 6806-6813.
- [ 56 ] MCCLURE E T, BALL M R, WINDL W, *et al.* Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(5): 1348-1354.
- [ 57 ] JUN T, SIM K, HIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> with 0D electronic structure [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1804547-1-6.
- [ 58 ] GUO Z H, LI J Z, PAN R K, *et al.* All-inorganic copper(i)-based ternary metal halides: promising materials toward optoelectronics [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(29): 15560-15576.
- [ 59 ] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [ 60 ] YANG B, YIN L X, NIU G D, *et al.* Lead-free halide Rb<sub>2</sub>CuBr<sub>3</sub> as sensitive X-ray scintillator [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(44): 1904711-1-8.
- [ 61 ] STADLER W, HOFMANN D M, ALT H C, *et al.* Optical investigations of defects in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(16): 10619-10630.
- [ 62 ] YAO J S, WANG J J, YANG J N, *et al.* Modulation of metal halide structural units for light emission [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2021, 54(2): 441-451.
- [ 63 ] TANG H D, XU Y Q, HU X B, *et al.* Lead-free halide double perovskite nanocrystals for light-emitting applications: strategies for boosting efficiency and stability [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(7): 2004118-1-23.
- [ 64 ] LI S R, LUO J J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [ 65 ] SHINADA M, SUGANO S. Interband optical transitions in extremely anisotropic semiconductors. I. bound and unbound exciton absorption [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, 21(10): 1936-1946.
- [ 66 ] SAIDAMINOV M I, MOHAMMED O F, BAKR O M. Low-dimensional-networked metal halide perovskites: the next big thing [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(4): 889-896.
- [ 67 ] KOUTSELAS I B, DUCASSE L, PAPAVALASSILOU G C. Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, 8(9): 1217-1227.
- [ 68 ] YANG X L, ZHANG X W, DENG J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 570-1-8.
- [ 69 ] VELDHUIS S A, BOIX P P, YANTARA N, *et al.* Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [ 70 ] ZOU W, LI R Z, ZHANG S T, *et al.* Minimising efficiency roll-off in high-brightness perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 608-1-7.
- [ 71 ] MILOT R L, SUTTON R J, EPERON G E, *et al.* Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal-halide perovskites [J].

- Nano Lett.*, 2016, 16(11): 7001-7007.
- [ 72 ] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [ 73 ] LENG M Y, YANG Y, CHEN Z W, *et al.* Surface passivation of bismuth-based perovskite variant quantum dots to achieve efficient blue emission [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(9): 6076-6083.
- [ 74 ] KIM J, PARK J, NAM S W, *et al.* Determining the chemical origin of the photoluminescence of cesium-bismuth-bromide perovskite nanocrystals and improving the luminescence *via* metal chloride additives [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(5): 4650-4657.
- [ 75 ] KAR M R, SAHOO M R, NAYAK S K, *et al.* Synthesis and properties of lead-free formamidineium bismuth bromide perovskites [J]. *Mater. Today Chem.*, 2021, 20: 100449-1-6.
- [ 76 ] LI H, SUN Y Q, XU L, *et al.* Tunable luminescence in full color region based on CdSe/Eu<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> hybrid nanocrystals [J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(45): 22849-22852.
- [ 77 ] GONG X Y, LIU Z Q, YAN D, *et al.* EuS-CdS and EuS-ZnS heterostructured nanocrystals constructed by co-thermal decomposition of molecular precursors in the solution phase [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(16): 3902-3907.
- [ 78 ] JIA C, LI H, MENG X W, *et al.* CsPbX<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub> core/shell perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(49): 6300-6303.
- [ 79 ] LENG M Y, CHEN Z W, YANG Y, *et al.* Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(48): 15012-15016.
- [ 80 ] HAN P G, LUO C, YANG S Q, *et al.* All-inorganic lead-free 0D perovskites by a doping strategy to achieve a PLQY boost from <2% to 90% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(31): 12709-12713.
- [ 81 ] Nila Nandha K., Angshuman N. Synthesis and luminescence of Mn-doped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> double perovskites [J] *Chem. Commun.*, 2018, 54(41), 5205-5208.
- [ 82 ] LOCARDI F, CIRIGNANO M, BARANOV D, *et al.* Colloidal synthesis of double perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> and Mn-doped Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(40): 12989-12995.
- [ 83 ] YANG B, MAO X, HONG F, *et al.* Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(49): 17001-17006.
- [ 84 ] LIU Y, JING Y Y, ZHAO J, *et al.* Design optimization of lead-free perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>:Bi nanocrystals with 11.4% photoluminescence quantum yield [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(9): 3333-3339.
- [ 85 ] LEE W, HONG S, KIM S. Colloidal synthesis of lead-free silver-indium double-perovskite Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> nanocrystals and their doping with lanthanide ions [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(4): 2665-2672.
- [ 86 ] LIU R X, ZHANG W J, LIU W J, *et al.* Synthesis of a Bi<sup>3+</sup>-doped Cs<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub> double perovskite with highly efficient blue light emission at room temperature [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(14): 10451-10458.
- [ 87 ] LIU S P, YANG B, CHEN J S, *et al.* Efficient thermally activated delayed fluorescence from all-inorganic cesium zirconium halide perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(49): 21925-21929.
- [ 88 ] ABFALTERER A, SHAMSI J, KUBICKI D J, *et al.* Colloidal synthesis and optical properties of perovskite-inspired cesium zirconium halide nanocrystals [J]. *ACS Materials Lett.*, 2020, 2(12): 1644-1652.
- [ 89 ] ZHANG J, YANG Y, DENG H, *et al.* High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9294-9302.
- [ 90 ] YANG S, GUO W H, TANG Z Y, *et al.* Long-persistent luminescence from double self-defect states in undoped Cs<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> nanocrystals for bioimaging and display technologies [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(7): 9469-9477.
- [ 91 ] ROCCANOVA R, YANGUI A, SEO G, *et al.* Bright luminescence from nontoxic CsCu<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) [J]. *ACS Materials Lett.*, 2019, 1(4): 459-465.
- [ 92 ] LIU S D, LIU H L, ZHOU G F, *et al.* Water-induced crystal phase transformation of stable lead-free Cu-based perovskite nanocrystals prepared by one-pot method [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 427: 131430-1-9.
- [ 93 ] GAO F, ZHU X N, FENG Q S, *et al.* Deep-blue emissive Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> perovskites nanocrystals with 96.6% quantum yield *via* InI<sub>3</sub>-assisted synthesis for light-emitting device and fluorescent ink applications [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107270.
- [ 94 ] HUANG J M, LEI T, SIRON M, *et al.* Lead-free cesium europium halide perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*,

- 2020, 20(5): 3734-3739.
- [ 95 ] LUO J J, YANG L B, TAN Z F, *et al.* Efficient blue light emitting diodes based on europium halide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(38): 2101903.
- [ 96 ] WANG A F, YAN X X, ZHANG M, *et al.* Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> nanocrystals *via* a facile hot-injection process [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(22): 8132-8140.
- [ 97 ] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, *et al.* Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(29): 1801131-1-10.
- [ 98 ] YANG B, CHEN J S, HONG F, *et al.* Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(41): 12471-12475.
- [ 99 ] SHEN Y L, YIN J, CAI B, *et al.* Lead-free, stable, high-efficiency (52%) blue luminescent FA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> perovskite quantum dots [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(3): 580-585.
- [ 100 ] CHEN N, CAI T, LI W H, *et al.* Yb- and Mn-doped lead-free double perovskite Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(18): 16855-16863.
- [ 101 ] HU Q S, NIU G D, ZHENG Z, *et al.* Tunable color temperatures and efficient white emission from Cs<sub>2</sub>Ag<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Bi<sub>y</sub>Cl<sub>6</sub> double perovskite nanocrystals [J]. *Small*, 2019, 15(44): 1903496-1-7.
- [ 102 ] HAN P G, MAO X, YANG S Q, *et al.* Lead-free sodium-indium double perovskite nanocrystals through doping silver cations for bright yellow emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(48): 17231-17235.
- [ 103 ] CHENG P F, SUN L, FENG L, *et al.* Colloidal synthesis and optical properties of all-inorganic low-dimensional cesium copper halide nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(45): 16087-16091.
- [ 104 ] LUO Z S, LI Q, ZHANG L M, *et al.* 0D Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>5</sub> (X = I, Br, and Cl) nanocrystals: colloidal syntheses and optical properties [J]. *Small*, 2020, 16(3): 1905226-1-5.
- [ 105 ] ZHANG F, JI X Z, LIANG W Q, *et al.* Room-temperature synthesis of blue-emissive zero-dimensional cesium indium halide quantum dots for temperature-stable down-conversion white light-emitting diodes with a half-lifetime of 186 h [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(12): 3432-3442.
- [ 106 ] ZHANG F, YANG D W, SHI Z F, *et al.* Stable zero-dimensional cesium indium bromide hollow nanocrystals emitting blue light from self-trapped excitons [J]. *Nano Today*, 2021, 38: 101153-1-10.
- [ 107 ] PAN W C, WU H D, LUO J J, *et al.* Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [ 108 ] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, *et al.* A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(7): 2138-2141.
- [ 109 ] VOLONAKIS G, FILIP M R, HAGHIGHIRAD A A, *et al.* Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(7): 1254-1259.
- [ 110 ] GREUL E, PETRUS M L, BINEK A, *et al.* Highly stable, phase pure Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite thin films for optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(37): 19972-19981.
- [ 111 ] KARLIN K K. Progress in inorganic chemistry, Vol. 48. [J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8970] (Book Review) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(50): 11934.
- [ 112 ] FILIP M R, HILLMAN S, HAGHIGHIRAD A A, *et al.* Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs<sub>2</sub>BiAgCl<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>BiAgBr<sub>6</sub> from theory and experiment [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(13): 2579-2585.
- [ 113 ] HUANG D Y, XIAO H, LIU D J, *et al.* All-inorganic tin-doped Cs<sub>2</sub>BiAgCl<sub>6</sub> double perovskites with stable blue photoluminescence for WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(28): 8862-8873.
- [ 114 ] WANG M, ZENG P, WANG Z H, *et al.* Vapor-deposited Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub> double perovskite films toward highly selective and stable ultraviolet photodetector [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(11): 1903662-1-7.
- [ 115 ] ZHOU L, XU Y F, CHEN B X, *et al.* Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Small*, 2018, 14(11): 1703762-1-7.
- [ 116 ] VOLONAKIS G, HAGHIGHIRAD A A, MILOT R L, *et al.* Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(4): 772-778.
- [ 117 ] TRAN T T, PANELLA J R, CHAMORRO J R, *et al.* Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites [J]. *Mater. Horizons*, 2017, 4(4): 688-693.

- [118] ZHANG G Y, WANG D Y, LOU B B, *et al.* Efficient broadband near-infrared emission from lead-free halide double perovskite single crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202207454-1-9.
- [119] SAIKIA S, JOSHI A, ARFIN H, *et al.* Sb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-codoped Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> for emitting blue and short-wave infrared radiation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(32): e202201628-1-8.
- [120] JANA M K, JANKE S M, DIRKES D J, *et al.* Direct-bandgap 2D silver-bismuth iodide double perovskite: the structure-directing influence of an oligothiophene spacer cation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(19): 7955-7964.
- [121] FANG Y Y, ZHANG L, WU L W, *et al.* Pressure-induced emission (PIE) and phase transition of a two-dimensional halide double perovskite (BA)<sub>4</sub>AgBiBr<sub>8</sub> (BA=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(43): 15249-15253.
- [122] LU P, LU M, WANG H, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals and their applications in optoelectronic devices [J]. *InfoMat*, 2019, 1(4): 430-459.
- [123] LIU Y, RONG X M, LI M Z, *et al.* Incorporating rare-earth terbium(III) ions into Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub>:Bi nanocrystals toward tunable photoluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28): 11634-11640.
- [124] CONNOR B A, LEPPERT L, SMITH M D, *et al.* Layered halide double perovskites: dimensional reduction of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(15): 5235-5240.
- [125] VARGAS B, RAMOS E, PÉREZ-GUTIÉRREZ E, *et al.* A direct bandgap copper-antimony halide perovskite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(27): 9116-9119.
- [126] HOLZAPFEL N P, MAJHER J D, STROM T A, *et al.* Cs<sub>4</sub>Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>—a vacancy-ordered halide perovskite phosphor with high-efficiency orange-red emission [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3510-3516.
- [127] LAI C F, CHANG Y C, TIEN Y C. Stable lead-free cesium tin halide double-perovskite nanocrystals embedded in polydimethylsiloxane for candlelight light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(2): 1924-1931.
- [128] LIN T W, SU C, LIN C C. Phase transition and energy transfer of lead-free Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> perovskite nanocrystals by controlling the precursors and doping manganese ions [J]. *J. Inf. Disp.*, 2019, 20(4): 209-216.
- [129] GONG S F, WU R R, YANG S, *et al.* Tuning the luminous properties and optical thermometry of Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> phosphor microcrystals *via* Bi and Sb codoping [J]. *Photonics Res.*, 2021, 9(11): 2182-2189.
- [130] YAN A P, LI K, ZHOU Y, *et al.* Tuning the optical properties of Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi and Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Sb lead-free perovskites *via* post-annealing for white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 822: 153528-1-8.
- [131] CHEN C H, XIANG J M, CHEN Y H, *et al.* White-light emission lead-free perovskite phosphor Cs<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup> [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(2): 1851-1856.
- [132] MA Z Z, SHI Z F, WANG L T, *et al.* Water-induced fluorescence enhancement of lead-free cesium bismuth halide quantum dots by 130% for stable white light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3637-3645.
- [133] GAN W J, LOU S Q, WANG J. Colloidal synthesis of lead-free all-inorganic Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>9-x</sub> nanocrystals [J]. *J. Inf. Disp.*, 2019, 20(4): 201-207.
- [134] SU B B, LI M Z, SONG E H, *et al.* Sb<sup>3+</sup>-doping in cesium zinc halides single crystals enabling high-efficiency near-infrared emission [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(40): 2105316-1-10.
- [135] DU M H. Emission trend of multiple self-trapped excitons in luminescent 1D copper halides [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(1): 464-469.
- [136] HUANG J L, PENG Y H, JIN J C, *et al.* Unveiling white light emission of a one-dimensional Cu(I)-based organometallic halide toward single-phase light-emitting diode applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(51): 12345-12351.
- [137] ZHANG M Y, ZHU J S, YANG B, *et al.* Oriented-structured CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> film by close-space sublimation and nanoscale seed screening for high-resolution X-ray imaging [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(3): 1392-1399.
- [138] ROCCANOVA R, YANGUI A, NHALIL H, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in blue-emitting Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>5-x</sub>I<sub>x</sub> (0≤x≤5) [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(3): 269-274.
- [139] FANG S F, WANG Y, LI H X, *et al.* Rapid synthesis and mechanochemical reactions of cesium copper halides for convenient chromaticity tuning and efficient white light emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(14): 4895-4901.
- [140] FAN R R, FANG S F, LIANG C C, *et al.* Controllable one-step doping synthesis for the white-light emission of cesium copper iodide perovskites [J]. *Photonics Res.*, 2021, 9(5): 694-700.



- [141] YANG Z W, JIANG Z, LIU X Y, *et al.* Bright blue light-emitting doped cesium bromide nanocrystals: alternatives of lead-free perovskite nanocrystals for white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(10): 1900108-1-8.
- [142] ZHU D X, ZAFFALON M L, PINCHETTI V, *et al.* Bright blue emitting Cu-doped Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> colloidal nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5897-5903.
- [143] SUN J, YANG J, LEE J I, *et al.* Lead-free perovskite nanocrystals for light-emitting devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(7): 1573-1583.
- [144] LU L, PAN X, LUO J H, *et al.* Recent advances and optoelectronic applications of lead-free halide double perovskites [J]. *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(71): 16975-16984.
- [145] WANG Y, ZHANG F, MA J L, *et al.* Toward eco-friendly and stable halide perovskite-inspired materials for light-emitting devices applications by dimension classification: recent advances and opportunities [J]. *EcoMat*, 2022, 4(1): e12160-1-32.
- [146] REN Z W, WANG K, SUN X W, *et al.* Strategies toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(30): 2100516-1-22.
- [147] SARKAR S. All-inorganic halide perovskite nanocrystals: future prospects and challenges to go lead free [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2021, 218(14): 2100185-1-38.
- [148] GRAY M B, HARIYANI S, STROM T A, *et al.* High-efficiency blue photoluminescence in the Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup> double perovskite phosphor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(20): 6797-6803.
- [149] ZHANG Y Q, ZHANG Z H, YU W J, *et al.* Lead-free double perovskite Cs<sub>2</sub>AgIn<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>Cl<sub>6</sub> quantum dots for white light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(2): 2102895.
- [150] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [151] MA Z Z, SHI Z F, QIN C C, *et al.* Stable yellow light-emitting devices based on ternary copper halides with broadband emissive self-trapped excitons [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4475-4486.
- [152] SEO G, JUNG H, CREASON T D, *et al.* Lead-free halide light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 7% using host-dopant strategy [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(7): 2584-2593.



韩冰(1992-),女,河南濮阳人,博士研究生,2019年于北京化工大学获得硕士学位,主要从事金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: 15501023311@163.com



谭占鳌(1978-),男,湖北利川人,博士,教授,2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事光电功能材料与器件方面的研究。

E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn