

文章编号: 1000-7032(2023)10-1751-19

# 零维有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成、 光物理性质及光电应用

包文雪<sup>1,2</sup>, 彭 辉<sup>1,2\*</sup>, 邹炳锁<sup>1,2\*</sup>

(1. 广西大学 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 广西 南宁 530004;

2. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 零维(0D)有机-无机杂化金属卤化物作为一种重要的功能材料,由于其优异的发光特性,在照明、显示和X射线闪烁体等领域得到了广泛的关注。在0D有机-无机杂化金属卤化物中,金属卤化物多面体阴离子被有机阳离子包围并完全孤立,形成独特的“主-客体”结构。因此,0D有机-无机杂化金属卤化物通常表现出单个金属卤化物多面体的固有特性。然而,0D有机-无机杂化金属卤化物作为一种新兴的发光材料,除了包含显著的空间限域特征,其还有可调的微观相互作用,因此不同的成分对它们的发光物理机制具有显著的影响。基于此,本文首先介绍了0D有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成方法、晶体结构特征和发光物理机制;然后详细分析了0D有机-无机杂化金属卤化物发光物理机制的调控以及光电方面的应用;最后,对0D有机-无机杂化金属卤化物的未来应用和研究进行了总结和展望。

**关键词:** 零维金属卤化物; 有机-无机杂化; 高效宽带发光; 光物理性质; 光电应用

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230149

## Solution Synthesis, Photophysical Properties and Photoelectric Application of Zero-dimensional Organic-inorganic Hybrid Metal Halide

BAO Wenxue<sup>1,2</sup>, PENG Hui<sup>1,2\*</sup>, ZOU Bingsuo<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures,

Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: penghuimaterial@163.com; zous@gxu.edu.cn

**Abstract:** Zero-dimensional (0D) organic-inorganic hybrid metal halides, as an important functional material, have received widespread attention in the fields of lighting, display, and X-ray scintillator for their excellent luminescent properties. In 0D organic-inorganic hybrid metal halides, the polyhedral anions of metal halides are surrounded by organic cations and completely isolated, forming a unique “host-guest” structure. Hence, 0D organic-inorganic hybrid metal halides generally exhibit the intrinsic properties of single metal-halide polyhedrons. However, 0D organic-inorganic hybrid metal halides, as an emerging luminescent material, not only contain significant spatial confinement characteristics, but also have tunable micro interactions. Therefore, different components have a significant impact on their photophysical mechanism. Based on this, this review first introduces the solution synthesis methods, crystal structure characteristics, and photophysical mechanism of 0D organic-inorganic hybrid metal halides, and then analyzes in detail the regulation of the photophysical mechanism and optoelectronic applications of 0D organic-inorganic hybrid metal halides. Finally, we summarize and prospect the future applications and research of 0D organic-inorganic hybrid metal halides.

收稿日期: 2023-07-01; 修订日期: 2023-07-17

基金项目: 广西科技基地和人才专项(桂科AD23026119, AD21238027); 广西自然科学基金(2020GXNSFDA23804); 八桂学者经费 Supported by Scientific and Technological Bases and Talents of Guangxi (Guike AD23026119, AD21238027); Guangxi NSF Project(2020GXNSFDA238004); “Guangxi Bagui Scholars”

**Key words:** zero-dimensional metal halides; organic-inorganic hybrid; efficient broadband emission; photophysical properties; optoelectronic applications

## 1 引 言

三维(3D)有机-无机杂化卤化铅钙钛矿材料因其光吸收系数高、带隙可调、载流子迁移率高和缺陷容忍度高而备受关注,这些优异的光电特性使它们在太阳能电池、光电探测器、发光二极管(LED)和光催化等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。以 $APbX_3$ ( $A = CH_3NH_3^+, CH(NH_2)_2^+$ ;  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ )纳米晶为代表的3D卤化铅钙钛矿,由于其宽色域和强量子尺寸限域效应而产生的高光致发光量子产率(PLQY),已成为照明领域的“明星材料”<sup>[4-5]</sup>。尽管3D有机-无机杂化卤化铅钙钛矿纳米晶在光电应用中已经取得了一系列显著的成就,但将其加工成薄膜和固体粉末往往会造成有机配体的缺失和随后的团聚,从而导致PLQY急剧降低<sup>[6]</sup>。此外,复杂的合成工艺、较低的产率和较差的稳定性也进一步阻碍了3D有机-无机杂化卤化铅钙钛矿纳米晶的应用<sup>[7]</sup>。因此,迫切需要开发新型发光材料,调控其性能,增强其环境稳定性,以满足其在光电器件中的应用。

近些年来,研究人员在对低维有机-无机杂化金属卤化物的研究中取得了重大进展,通过在卤化物晶格中引入不同种类的多功能有机配体来构建低维骨架,使其具有与3D卤化铅钙钛矿纳米晶相媲美的发光性能<sup>[8]</sup>。作为3D卤化铅钙钛矿的衍生物,低维有机-无机杂化金属卤化物因其独特的晶体/电子结构和优异的光电特性而受到研究人员的青睐。根据金属卤化物多面体单元的连接方式,可以将低维有机-无机杂化金属卤化物在分子水平上分为二维(2D)量子阱、一维(1D)量子线和零维(0D)团簇<sup>[9]</sup>。与一般的3D卤化铅钙钛矿不同,由于分子水平上的强结构量子限域,块状低维有机-无机杂化金属卤化物即便没有尺寸量子限域,也能在光激发下发射出明亮的可见光。显然,这类材料具有多样性的结构和丰富的性能,这使其在光电应用方面具有独特的优势。此外,低维有机-无机杂化金属卤化物还具有易于合成、生产成本低、适合大规模生产的优势,这为它们在实际应用中提供了更大的竞争力。

相比于2D和1D有机-无机杂化金属卤化物,0D有机-无机杂化金属卤化物具有最低的结构维

度,因此伴随着最强的量子限域效应、最软的晶格和最强的电子-声子耦合,这使其进一步转化为具有宽带发射的近单位光致发光量子产率<sup>[10]</sup>。此外,相比于全无机0D金属卤化物,由于有机配体的多样性,将合适的多功能有机配体引入到无机晶格中,可以在分子水平上调控0D有机-无机杂化金属卤化物的配位构型和微观相互作用,从而获得丰富的发光物性。因此,0D有机-无机杂化金属卤化物由于其高效的发射、宽的半峰宽、大的Stokes位移和可忽略的自吸收等优异的光物理性质,近些年来在光电器件领域取得了令人瞩目的成就。开发新型0D有机-无机杂化金属卤化物材料、研究其内在的微观相互作用和相关的发光物理机制、拓展其在光电器件中的应用已经成为一个重要的研究领域,这对促进发光材料的发展具有重要意义。因此,我们将从0D有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成方法、晶体结构特征、发光物理机制、发光物理机制的调控以及光电应用这五个方面进行系统的论述。

## 2 0D有机-无机杂化金属卤化物晶体的溶液合成方法

溶液法作为生长各种晶体的一项重要技术之一,其生长0D有机-无机杂化金属卤化物单晶源于接近平衡的条件,因此可以获得高质量的晶体。一般来说,单晶的生长取决于以下几个参数,包括前驱体类型、溶剂和反溶剂、溶解度、溶液浓度和温度。此外,成核的控制对于生长具有一定尺寸、形状和完整性的单晶至关重要。当前驱体溶液浓度非常接近成核临界点时,分子开始聚集,单晶以一定的大小和形状开始生长。如果浓度远高于成核临界点,则许多核聚集在一起,形成结晶粉末;但是,如果浓度低于临界点,则不会发生原子核聚集<sup>[11]</sup>。目前报道的0D有机-无机杂化金属卤化物单晶的溶液合成方法主要有以下三种,即饱和溶液降温技术、反溶剂辅助结晶技术和溶液缓慢挥发技术<sup>[12]</sup>。

### 2.1 饱和溶液降温技术

饱和溶液降温技术是制备0D有机-无机杂化金属卤化物单晶的经典方法之一,过饱和度是该

方法生长晶体的驱动力,并通过降低溶液温度来实现。饱和溶液降温技术,即随着温度的升高,前驱体的溶解度逐渐增大,因此当在高温下配置前驱体的饱和溶液,然后缓慢降温,此时会伴随有晶体的析出,如图 1(a)所示。但是该方法也有一定的限制,只适用于溶解度随着温度降低而减小的 0D 有机-无机杂化金属卤化物材料。如 Chen 等<sup>[13]</sup>在 92 °C 下将 PMABr 和  $MBr_3$  ( $M = Bi, Sb$ ) 溶解于 HBr 中,然后缓慢降温至 25 °C,成功制备了两种具有八面体结构的 0D  $(PMA)_3MBr_6$  单晶。

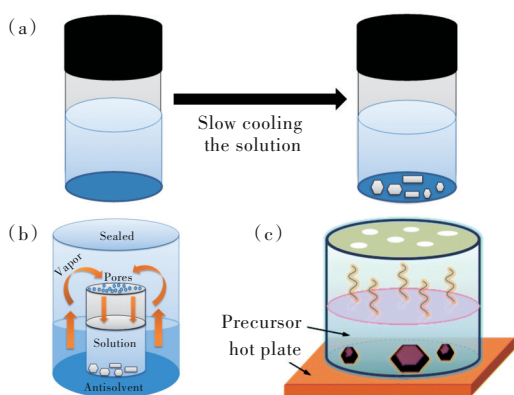


图 1 (a) 饱和溶液降温技术<sup>[14]</sup>; (b) 反溶剂辅助结晶技术<sup>[14]</sup>; (c) 溶液缓慢挥发技术<sup>[15]</sup>。

Fig.1 (a) Saturated solution cooling technology<sup>[14]</sup>. (b) Anti-solvent assisted crystallization technology<sup>[14]</sup>. (c) Solution slow evaporation technique<sup>[15]</sup>.

## 2.2 反溶剂辅助结晶技术

反溶剂辅助结晶技术主要是根据 0D 有机-无机杂化金属卤化物在不同溶剂中溶解度的不同来生长晶体。在该方法中,溶剂和反溶剂的选择是生长出高质量的有机-无机杂化金属卤化物单晶的关键因素。一般来说, N, N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜是 0D 有机-无机杂化金属卤化物的良性溶剂,而乙醚、氯苯、甲苯、氯仿等溶液对 0D 有机-无机杂化金属卤化物几乎不溶或微溶,称它们为反溶剂<sup>[53]</sup>。反溶剂辅助结晶技术制备单晶的过程如图 1(b)所示。首先将前驱体溶液放入干净的小瓶中,然后将其浸入到装有反溶剂的平底密封器皿中,当反溶剂缓慢扩散到前驱体溶液中,则会有晶体析出。一般来说,晶体可以在室温下生成,加热可以使反溶剂更快地扩散到前驱体溶液中,从而加速晶体的生长。例如,本课题组通过反溶剂辅助结晶技术制备了 0D  $(C_{25}H_{22}P)_2SbCl_5$  晶体<sup>[16]</sup>,其在 365 nm 紫外灯照射下呈现明亮的黄光发射, PLQY 为 98.6%。

## 2.3 溶液缓慢挥发技术

溶液缓慢挥发是一种传统且有着广泛应用的合成有机-无机杂化金属卤化物单晶的技术,该技术是基于某些溶液易于挥发的原理,将前驱体溶液挥发浓缩来制备单晶。这种方法简单且实用,适合绝大部分 0D 有机-无机杂化金属卤化物单晶的生长,其制备单晶的过程如图 1(c)所示。Peng 等<sup>[17]</sup>通过将 TBAI 和 CuI 溶解于丙酮中,然后在室温下将溶剂缓慢挥发,成功制备了具有冷白光发射的 0D  $(TBA)_2Cu_2I_4$  单晶。类似地, Jiang 等<sup>[18]</sup>也通过该方法制备了具有明亮绿光发射的 0D  $(1-C_5H_{14}N_2Br)_2MnBr_4$  晶体,其 PLQY 为 60.7%。

## 3 0D 有机-无机杂化金属卤化物的晶体结构特征

在 0D 有机-无机杂化金属卤化物中,金属卤化物多面体团簇被大的有机阳离子包围并完全孤立,形成了一种独特的“主-客体”结构,即孤立的无机卤化物团簇被完全隔开并周期性地分布在由有机配体形成的主体框架中。因此, 0D 有机-无机杂化金属卤化物具有独特的晶体结构,其基本保留了断开的无机单元的光物理性质,这意味着独立的无机金属卤化物多面体或团簇在很大程度上决定了化合物的光物理性质。0D 有机-无机杂化金属卤化物具有多样性的晶体结构和优异的光学性质,其发射光谱可以覆盖整个可见光范围。此外,其还具有高效的蓝光和近红外光发射,甚至还可以实现单组分白光发射。例如,具有双楔构型的 0D 金属卤化物  $(C_{13}H_{19}N_4)_2PbBr_4$  在室温下呈现明亮的蓝光发射<sup>[19]</sup>;具有八面体结构的 0D 金属卤化物  $[C_5mim][Mim]_2[SbCl_6]$  在室温下呈现明亮的深红光发射<sup>[20]</sup>;具有四面体结构的 0D 金属卤化物  $(C_5H_7N_2)_2HgBr_4 \cdot H_2O$  在室温下呈现明亮的白光发射<sup>[21]</sup>。最近,混合 B 位阳离子的 0D 有机-无机杂化金属卤化物也得到了广泛的关注,并且 Ma 课题组和 Xia 课题组在相关方面做了大量的研究工作。例如,  $(bmpy)_9[ZnCl_4]_2[Pb_3Cl_{11}]$  包含一个  $[Pb_3Cl_{11}]^{3-}$  团簇和两个  $[ZnCl_4]^{2-}$  四面体,其在紫外光的激发下呈明亮的绿光发射<sup>[22]</sup>;此外,  $(C_9NH_{20})_9[Pb_3Br_{11}][MnBr_4]_2$  则有两个不同的发射中心,即  $[Pb_3Br_{11}]^{3-}$  团簇  $[MnBr_4]^{2-}$  四面体。在 365 nm 高能光子激发下,该化合物呈现出源于  $[Pb_3Br_{11}]^{3-}$  团簇的宽带黄光发射,在 450 nm 低能光子激发下则呈现出源于  $[MnBr_4]^{2-}$  四面体的绿

光发射<sup>[23]</sup>。图 2 给出了更多关于 0D 有机-无机杂化金属卤化物团簇的结构示意图。

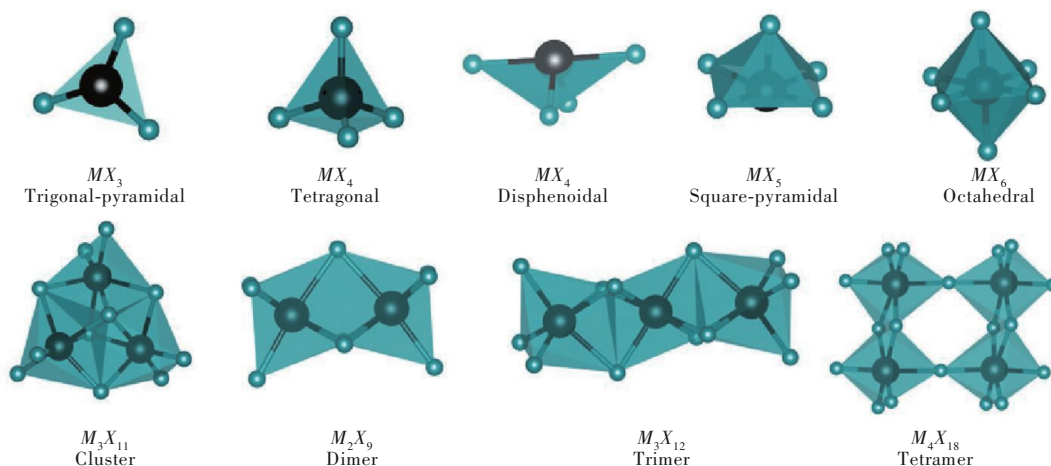


图 2 0D 有机-无机杂化金属卤化物团簇结构示意图<sup>[24]</sup>

Fig.2 Structure diagram of 0D organic-inorganic hybrid metal halide clusters<sup>[24]</sup>

#### 4 0D 有机-无机杂化金属卤化物的发光物理机制

光致发光 (PL) 是半导体的一种重要性质。对于常见的发光半导体材料,其光物理过程可以总结如下:发光半导体在光照条件下,电子从价带顶 (VBM) 跃迁到导带底 (CBM),激发电子通过电子-空穴的库仑相互作用弛豫到激发态或激子能级;然后,被激发的电子回到基态与空穴重新复合,并通过光子发射释放能量,从而产生高效发射<sup>[25]</sup>。根据电子跃迁的类型,固体发光可分为本征 PL (如带边和激子能级的辐射复合) 和非本征 PL (如离子、缺陷和杂质的发射) (图 3(a))<sup>[26]</sup>。如上所述,带边发光是由 VBM 和 CBM 之间的电子-空穴对复合产生的,一般来说,3D 卤化铅钙钛矿以及部分 2D 钙钛矿呈现出这种类型的发光行为。本征发光的另一个重要例子是由于库仑相互作用引起的束缚电子-空穴对的激子能级的复合,这种现象广泛存在于半导体纳米晶体或量子点中<sup>[27]</sup>。值得一提的是,上面提到的两种本征 PL 都表现出较窄的半峰宽 (FWHM) 和较小的斯托克斯位移。

非本征 PL 是一种涉及掺杂离子、永久缺陷和杂质的辐射复合过程,也是半导体发光材料的重要组成部分。这里我们将给出一些在低维有机-无机杂化金属卤化物中缺陷发光的例子。如 Zhou 等<sup>[28]</sup>报道了一种面共享三聚体  $[\text{Pb}_2\text{Br}_6\text{-PbBr}_6\text{-Pb}_2\text{Br}_6]$  团簇结构的 0D  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$  单晶,该化合物在室温下呈现宽带绿光发射,发光峰位于 522 nm,FWHM 为 134 nm,PLQY 为 12%。通

过结合稳态瞬态光谱和密度泛函理论 (DFT) 的结果,发现在  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{12}$  中观察到的宽带绿光发射源于被困在本征空位的空穴和电子的辐射复合。最近,Ran 等<sup>[29]</sup>报道了一种 0D In (III) 基有机-无机杂化金属卤化物,  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_6\text{InBr}_9$  单晶,该晶体在室温下表现出白光的发射特性,这种白光源于 Br 空位的存在而导致的多个缺陷态,但由于严重的热猝灭效应,其 PLQY 仅为 2.72%。Spanopoulos 等<sup>[30]</sup>报道了一种具有水稳定性的 1D Sn (II) 基金属卤化物,  $(\text{DAO})\text{Sn}_2\text{I}_6$  单晶,将该化合物浸泡在去离子水中 15 h 后,其结构组分依然保持稳定。 $(\text{DAO})\text{Sn}_2\text{I}_6$  在室温下呈现橘红光发射,其发射峰位于 634 nm,FWHM 为 142 nm。此外,  $(\text{DAO})\text{-Sn}_2\text{I}_6$  晶体的 PLQY 为 20.3%,当将其加工成薄膜后,其 PLQY 则增加至 36%。通过测试不同激发功率下的 PL 强度,发现该化合物在高激发功率下的 PL 强度达到饱和,这表明在该化合物中观察到的橘红光发射源于永久缺陷。

2014 年, Karunadasa 团队报道了具有宽带白光发射的 2D 层状有机卤化铅钙钛矿<sup>[31-33]</sup>。而后,这种不寻常的宽带发射由于其可忽略的自吸收、高的发光效率以及发光色彩可调等优异的光学性能而引起了广泛的关注。在随后的研究中发现,这种独特的高效宽带发射源于强-电声子耦合和晶格畸变所导致的自束缚激子 (STE) 发光,其属于本征发光的一种<sup>[8,26]</sup>。STE 发光广泛存在于各种固体材料中,例如碱金属卤化物、铅卤化物、有机分子晶体等<sup>[25]</sup>。STE 可以被视为激发态缺陷,局

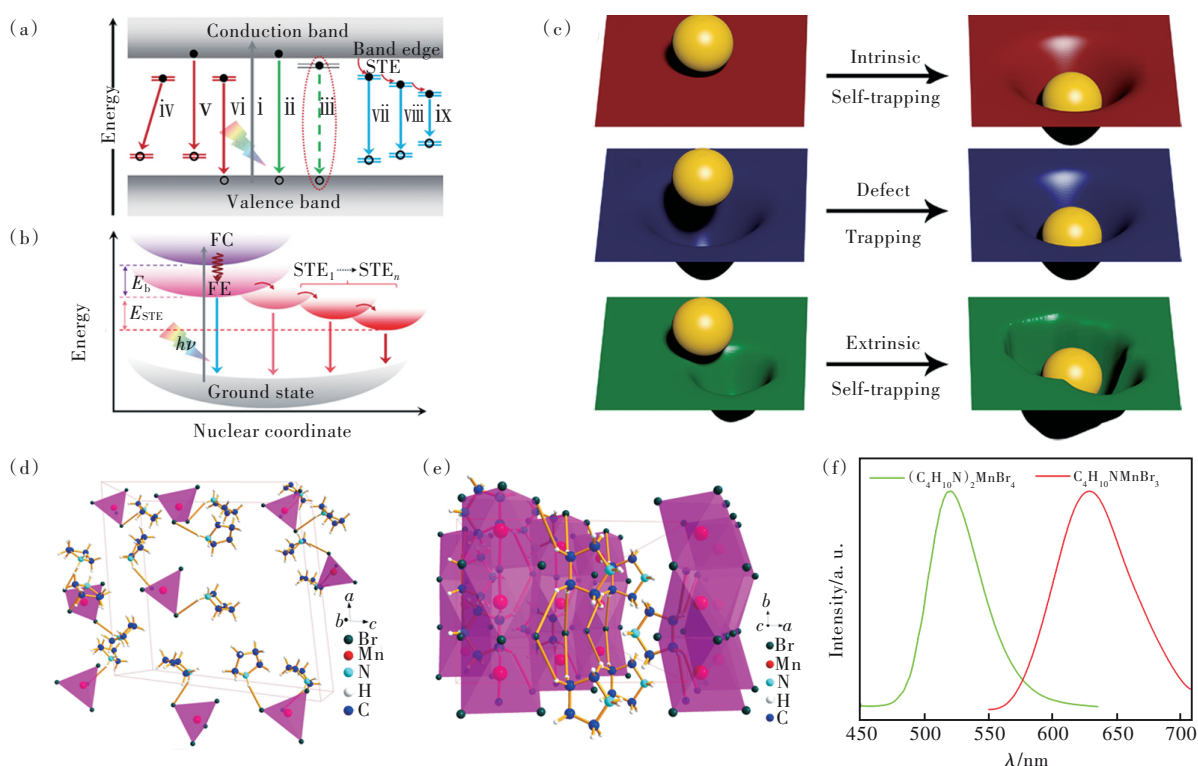


图 3 (a) 各种跃迁过程示意图, 包括: (i) 光激发过程, (ii) 带边发射, (iii) 激子发射, (iv) ~ (vi) 缺陷、离子或杂质的发射, (vii) ~ (ix) STE 发射<sup>[26]</sup>; (b) STE 能级结构示意图 (FC, 自由载流子; FE, 自由激子;  $E_b$ , 激子结合能;  $E_{STE}$ , 自束缚能)<sup>[25]</sup>; (c) 三种不同 STEs 的“硬球-橡胶板”模型示意图<sup>[33]</sup>; (d)  $C_4H_{10}NMnBr_3$  的晶体结构<sup>[45]</sup>; (e)  $(C_4H_{10}N)_2MnBr_4$  的晶体结构<sup>[45]</sup>; (f)  $C_4H_{10}NMnBr_3$  和  $(C_4H_{10}N)_2MnBr_4$  的 PL 光谱<sup>[45]</sup>。

Fig.3 (a) Radiative transition of various emission processes: (i) photo absorption process; (ii) band-to-band emission; (iii) exciton emission; (iv)–(vi) photoluminescence stemming from defects, ions, and impurities; (vii)–(ix) self-trapped excitons emission<sup>[26]</sup>. (b) Energy level structure of self-trapped excitons ( $E_b$ , exciton binding energy;  $E_{STE}$ , self-trapping energy)<sup>[25]</sup>. (c) Schematic diagram of the “hard ball-rubber plate” model for three different STEs<sup>[33]</sup>. (d) Crystal structure of  $C_4H_{10}NMnBr_3$ <sup>[45]</sup>. (e) Crystal structure of  $(C_4H_{10}N)_2MnBr_4$ <sup>[45]</sup>. (f) PL spectra of  $C_4H_{10}NMnBr_3$  and  $(C_4H_{10}N)_2MnBr_4$ <sup>[45]</sup>.

域晶格畸变是导致 STE 形成的主要原因<sup>[34]</sup>。如图 3(b) 所示, 在光照射下, 光生激子由于强烈的电-声子耦合, 在经过长时间的弛豫后所形成的电子或空穴倾向于在特定位置自束缚, 因为自束缚态可能是稳定的或具有大斯托克斯位移的时间态, 这通常会拖拽晶格畸变<sup>[25]</sup>。与自由激子 (FEs) 发射不同, STE 发射有着更宽的发射峰, 这是由于它包含有声子云, 即晶格局域位置中一种带电荷的极化子<sup>[35]</sup>。STE 的概念起源于动态局域激发态, 近些年来在许多低维有机-无机杂化金属卤化物中被广泛地观察到, 如 2D  $(2mepH_2)PbBr_4$ <sup>[36]</sup>、1D  $[KC_2]_2[Cu_4I_6]$ <sup>[37]</sup>、0D  $(C_3H_{12}N_2)_2Sb_2Cl_{10}$ <sup>[38]</sup> 等。最近, Smith 等<sup>[33]</sup>通过硬球 (电子/空穴/激子) 和橡胶板 (可变形的晶格) 模型系统地阐述了三种不同的 STEs (本征 STE、缺陷 STE 和非本征 STE) 的形成机制, 如图 3(c) 所示。一般来说, 随着维度的降

低, 金属卤化物的量子限域效应变强, 晶格变软, 电-声子耦合变强, 并伴随着更高发光效率的宽带发射<sup>[34]</sup>。此外, 在中等电-声子耦合强度的 2D 和 1D 金属卤化物中经常观察到 FEs 发射或 FEs 发射和 STEs 发射共存的现象<sup>[39-40]</sup>, 而由于 0D 金属卤化物的结构维数最低, 电-声子耦合最强, 因此在 0D 金属卤化物中只能观察到单个宽带发射, 这源于由强-电声子耦合和晶格畸变导致的宽带 STEs 发射<sup>[41]</sup>。通过飞秒光谱测试可以发现, 在 0D 金属卤化物中光生 FEs 可以快速地自束缚形成 STEs<sup>[42]</sup>, 因此 0D 金属卤化物的宽带发射峰通常呈现为高斯形状。

近些年来, Mn(II) 基金属卤化物以其成本低、毒性低、稳定性好和发光效率高、发光波长可调等优点得到了广泛的关注。Mn(II) 的跃迁主要包含 D 项和 G 项。一般来说, 在可见光范围内的吸收

属于 G 项, 对应于  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ 、 ${}^4E(G)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(G)$  和  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$  的跃迁。除了可见光范围, 在紫外光范围内的吸收属于 D 项, 对应于  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$  和  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  的跃迁<sup>[43]</sup>。Mn(II) 的发光源于 d-d ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ) 跃迁, 但存在两种有代表性的对称性, 一种是四配位  $T_d$  晶场, 一种是六配位  $O_h$  晶场。由于其 d-d 跃迁发光过程是自旋和宇称禁止的, 因此当出现两种情况时: (1) Mn(II) 配位环境的对称性降低, (2) 一定近邻的 Mn 离子间距小到产生磁耦合, 才能使 Mn(II) d-d 辐射跃迁部分许可从而产生发光<sup>[44]</sup>。大多数情况下, 四面体的 Mn(II) 金属卤化物晶体场被较大有机分子隔开时 Mn-Mn 间耦合强度较弱, 对应于 0D 限域结构, 电-声子耦合强, 此时 d-d 光学跃迁过程由独立的  $Mn^{2+}$  所控制, 同时伴随着 p-d 杂化和电-声子相互作用, 显示出绿光发射(图 3(d)、(f))。八面体的 Mn(II) 金属卤化物有着更强的晶体场, 通常容易产生聚集体, 并且八面体之间以面共享的方式形成链状结构, 使得 Mn-Mn 的距离缩短, 从而产生  $Mn^{2+}$  对或团簇的铁磁耦合, 最终显示出红光发射(图 3(e)、(f))<sup>[45]</sup>。

## 5 0D 有机-无机杂化金属卤化物发光物理机制的调控

0D 有机-无机杂化金属卤化物通常由抗衡有

机阳离子和金属卤化物团簇结合而成, 两个带相反电荷的离子通过微弱的静电相互作用结合在一起。对于目前报道的 0D 有机-无机杂化金属卤化物来说, 抗衡有机阳离子通常为膦、铵、吡啶和咪唑等一系列类有机阳离子, 同时也有研究表明, 聚合物也是抗衡阳离子重要的组成部分<sup>[44]</sup>。离子化合物的另一部分是金属卤化物团簇阴离子, 通常与不同数量的卤素原子结合, 附着在金属卤化物团簇上的卤素原子可以相同也可以不同, 这些特征使它们在分子设计上更加灵活。0D 有机-无机杂化金属卤化物的高效和色彩可调发射在光电应用中起着至关重要的作用。众所周知, 0D 有机-无机杂化金属卤化物的发光由金属卤化物团簇中心的局域配位环境所主导, 因此, 可以通过改变 0D 有机-无机杂化金属卤化物的成分和微观结构来调节其局域约束和电-声子耦合, 进而调控 0D 有机-无机杂化金属卤化物的发光物理机制。接下来, 我们总结了 0D 有机-无机杂化金属卤化物发光物理机制的调节策略, 包括: (1) 不同类型的金属光学活性中心; (2) 卤素离子类型; (3) 扩展晶格的抗衡有机阳离子的类型; (4) 金属光学活性中心的配位场的变化。因此, 基于上述发光物理机制的调控报道了许多新型的 0D 有机-无机杂化金属卤化物发光材料, 它们具有优异的发光性能, 如表 1 所示。

表 1 最近报道的 0D 有机-无机杂化金属卤化物的关键光物理参数

Tab. 1 Recently reported key photophysical parameters of 0D organic-inorganic hybrid metal halides

材料化学式	PL/nm	Stokes 位移/nm	半峰宽/nm	PLQY/%	发光颜色	Ref
(OCTAm) <sub>2</sub> SnBr <sub>4</sub>	600	250	136	100	黄光	[46]
[EtTPP] <sub>2</sub> MnBr <sub>4</sub>	521	69	51	90.28	绿光	[47]
(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ZnBr <sub>4</sub>	438/490/610	118	/	19.18	蓝白光	[21]
(H <sub>2</sub> AMP)CdBr <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	451/521/631	69	285	23.46	白光	[48]
(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> HgBr <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	535	170	233	14.87	白光	[21]
(MA) <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	524	222	107	93	绿光	[49]
[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	483/637	148/302	/	91.9	白光	[50]
(C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N) <sub>2</sub> SbCl <sub>5</sub>	633	233	143	97.3	橘红光	[51]
(PPN) <sub>2</sub> SbCl <sub>5</sub>	635	325	142	98.1	红光	[52]
[DPA] <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>	510	256	108	34	绿光	[53]
(BzTEA) <sub>2</sub> TeCl <sub>6</sub>	608	168	130	15	橙黄光	[41]
[Emim]BiCl <sub>4</sub> (bp2do)	490	80	/	25.05	青光	[54]

### 5.1 不同类型的金属光学活性中心

不同类型的金属光学活性中心对 0D 有机-无

机杂化金属卤化物的光学行为有着巨大的影响。基于  $6s^2$  电子构型的  $Pb^{2+}$  是最常用的光学活性中

心。此外,具有  $6s^2$  电子构型的  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $5s^2$  电子构型的  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $d^{10}$  电子构型的  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $d^5$  电子构型的  $\text{Mn}^{2+}$  等各种金属光学活性中心也相继进入了人们的视野,并且开发了一系列具有优异发光性能的 0D 有机-无机杂化金属卤化物<sup>[55]</sup>。Xu 等<sup>[56]</sup>将 TPP<sup>+</sup> 阳离子引入到不同类型的金属光学活性中心中,合成了三种不同的 0D 有机-无机杂化金属卤化物,  $(\text{TPP})_2\text{SbCl}_5$ 、 $(\text{TPP})_2\text{MnCl}_4$  和  $(\text{TPP})_2\text{ZnCl}_4$  单晶。结果表明,  $(\text{TPP})_2\text{SbCl}_5$ 、 $(\text{TPP})_2\text{MnCl}_4$  和  $(\text{TPP})_2\text{ZnCl}_4$  单晶在紫外光的照射下分别呈现明亮的红光、绿光和青光发射,当移除激发光源后,  $(\text{TPP})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TPP})_2\text{MnCl}_4$  的发光会立即消失,而  $(\text{TPP})_2\text{ZnCl}_4$  则产生余辉现象(图 4(a))。图 4(b)~(c)给出了这三种化合物的发射光谱和相应的寿命衰减曲线。Zhou 等<sup>[57]</sup>报道了一种 0D 八面体结构的 Sn(II) 基金属卤化物  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$  单晶,该化合物在紫外光的激发下呈现明亮的黄

光发射,PLQY 高达  $(95 \pm 5)\%$ (图 4(d))。随后, Kuang 课题组<sup>[58]</sup>将 Sn(II) 替换成 In(III),合成了一种新型 0D 四面体和八面体结构共存的  $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{In}_2\text{Br}_{10}$  单晶,其在室温下呈现橘红光发射,PLQY 约为 3%(图 4(e)~(f))。最近, Gautier 课题组报道了一种 0D Zn(II) 基金属卤化物  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{ZnBr}_4$ <sup>[59]</sup>, 其呈现出较弱的绿光发射,PLQY 仅为 5%。Liu 等<sup>[60]</sup>通过将 Zn(II) 替换成 Mn(II),合成了一种四面体结构的 0D  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{MnBr}_4$  单晶,该化合物呈现明亮的绿光发射,PLQY 为 82%。有趣的是,当  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{MnBr}_4$  暴露于空气中 24 h 后,它可以转变为不发光的  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{MnBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 。此外,上述两个化合物可以通过吸水和脱水的方式相互转换,相应的发光颜色也可以在绿光和不发光之间来回转换。利用这一特性,作者通过在滤纸上涂覆  $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{MnBr}_4$  制备了可擦写 PL 纸,其具有高分辨率和优良的“写-擦-写”循环性能。

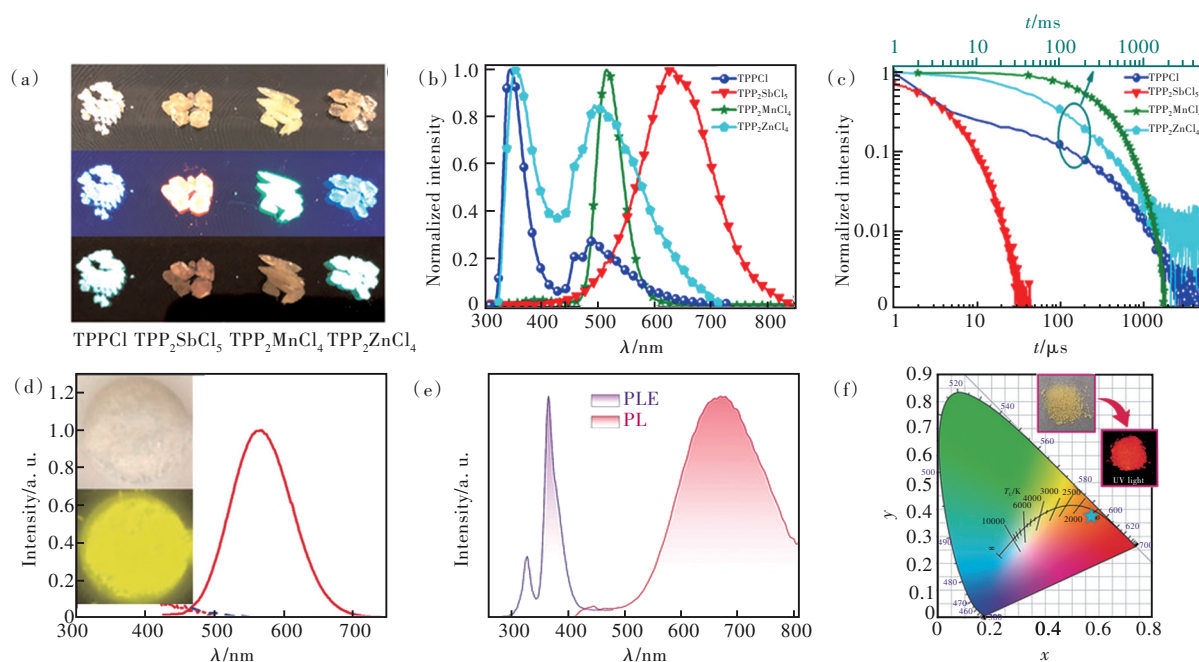


图 4 (a) TPPCl、 $(\text{TPP})_2\text{SbCl}_5$ 、 $(\text{TPP})_2\text{MnCl}_4$  和  $(\text{TPP})_2\text{ZnCl}_4$  单晶在日光、紫外光激发和去除紫外光激发后的光学照片<sup>[56]</sup>; (b)~(c) 上述四种化合物的 PL 光谱和寿命衰减曲线<sup>[56]</sup>; (d)  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$  的 PL 光谱<sup>[57]</sup>;  $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{In}_2\text{Br}_{10}$  的 PLE、PL 光谱(e)、CIE 色度图(f)<sup>[58]</sup>。

Fig.4 (a) Optical photos of TPPCl,  $(\text{TPP})_2\text{SbCl}_5$ ,  $(\text{TPP})_2\text{MnCl}_4$ , and  $(\text{TPP})_2\text{ZnCl}_4$  single crystals under sunlight, UV light, and after removing the UV excitation<sup>[56]</sup>. (b)~(c) PL spectra and lifetime decay curves of the above four compounds<sup>[56]</sup>. (d) PL spectra of  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$ <sup>[57]</sup>. PLE and PL spectra(e), CIE chromaticity diagrams(f) of  $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{In}_2\text{Br}_{10}$ <sup>[58]</sup>.

## 5.2 卤素离子类型

卤素离子的类型同样对 0D 有机-无机杂化金属卤化物的发光物理机制有着十分重要的影响。Li 等<sup>[61]</sup>报道了一系列卤素杂化的 0D 有机-无机杂化金属卤化物  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  ( $x = 0 \sim$

1) 单晶,如图 5(a) 所示,随着卤素杂化后,  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  ( $x = 0 \sim 1$ ) 的发光颜色逐渐由黄光调谐至到绿光发射,相应的 CIE 色坐标则由  $(0.405, 0.549)$  转变为  $(0.178, 0.599)$ 。此外,随着 Cl 含量的增加,激发峰和发射峰逐渐蓝

移, PL 衰减寿命也由 41.96 ns 增加至 569.26 ns, 相应的室温 PLQY 则由 8% 提高至 91% (图 5(b))。综合实验表征和理论计算表明, 带间跃迁能的蓝移是导致发射峰移动的主要原因。此外, 随着 Cl 含量的增加, 增强的电-声子相互作用和减弱的热辅助非辐射复合产生了更有效的辐射跃迁通道, 并最终增强 PLQY。Ma 课题组<sup>[62]</sup>报道了两种 OD 八面体结构的 Sn(II) 基金属卤化物,  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{-SnBr}_6$  和  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$ , 它们均源于 STEs 发射 (图 5(c))。  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$  呈现明亮的黄光发射, 其发射峰位于 570 nm, FWHM 为 105 nm, PL 衰减寿命为 2.2  $\mu\text{s}$ , 斯托克斯位移为 215 nm, 相应

的 PLQY 高达  $(95 \pm 5)\%$ 。对于  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$ , 在 365 nm 的紫外灯照射下发射出明亮的红光, 其发射峰位于 620 nm, FWHM 为 118 nm, PL 衰减寿命为 1.1  $\mu\text{s}$ , 斯托克斯位移为 210 nm, PLQY 相对较低, 为  $(75 \pm 4)\%$ 。Zhou 等<sup>[63]</sup>合成了一系列 Mn(II) 基金属卤化物,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ), 尽管它们有着相似的 PLE 和 PL 光谱轮廓, 然而随着 Br 含量的增加, 它们的 PL 衰减寿命逐渐减小, 而 PLQY 则逐渐升高 (图 5(d)~(g))。一般来说, Cl 空位的形成能低于 Br 空位的形成能, 这进一步表明 Br 的增加抑制了缺陷的形成, 从而有助于增强 PLQY<sup>[64]</sup>。

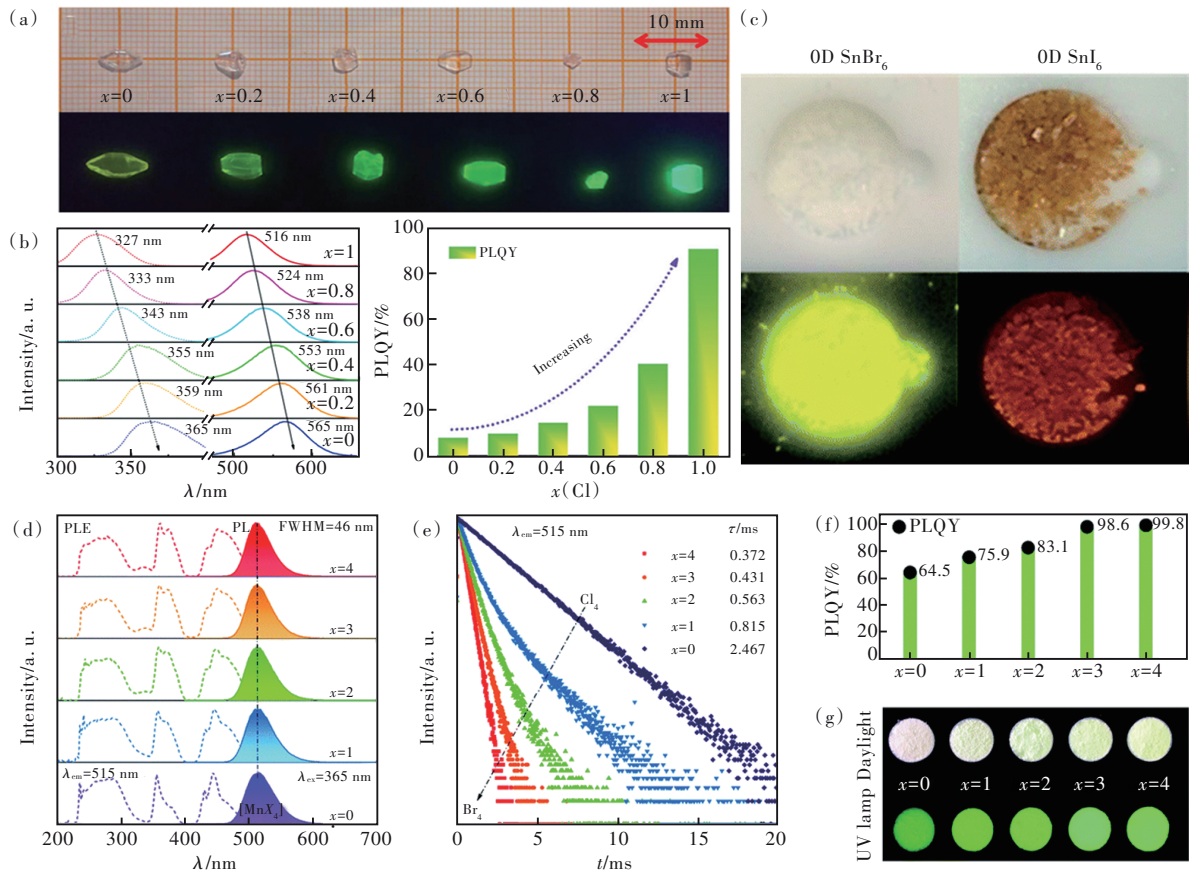


图 5 (a)  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  晶体在日光和紫外光照射下的光学照片<sup>[61]</sup>; (b)  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  晶体的 PLE、PL 光谱以及 PLQY<sup>[61]</sup>; (c)  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$  和  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$  晶体在日光和 365 nm 紫外光照射下的光学照片<sup>[62]</sup>;  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的 PLE 和 PL 光谱 (d)、寿命衰减曲线 (e)、PLQY (f) 和光学照片 (g)<sup>[63]</sup>。

Fig. 5 (a) Optical photos of  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  crystal under sunlight and UV irradiation<sup>[61]</sup>. (b) PLE, PL spectra, and PLQY of  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9\text{Pb}_3\text{Zn}_2\text{Br}_{19(1-x)}\text{Cl}_{19x}$  crystal<sup>[61]</sup>. (c) Optical photos of  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{Br})_4\text{SnBr}_6$  and  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$  crystal under sunlight and UV irradiation<sup>[62]</sup>. PLE and PL spectra (d), lifetime decay curves (e), PLQY (f) and optical photos (g) of  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{MnCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4$ )<sup>[63]</sup>.

### 5.3 抗衡有机阳离子的类型

在金属光学活性中心中引入不同类型的抗衡有机阳离子是目前 OD 有机-无机杂化金属卤化物的研究热点之一。Li 等<sup>[65]</sup>合成两种金字塔

构型的 Sb(III) 基金属卤化物,  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  单晶, 当用 360 nm 紫外光激发时, 这两种化合物均呈现单一的宽带橘红光发射, 而它们的发光峰分别位于 625 nm 和 590 nm, 相应的



PLQY 分别为 86% 和 98% (图 6(a)~(d))。当用 300 nm 的高能光子激发时,  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  均出现一个新的高能发射峰, 表现为双峰发射。相比于  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$ ,  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  的高能发射峰有着更高的相对强度, 这也导致了其在 300 nm 激发时, 表现为暖白光发射, 相关色温 (CCT) 为 2 248 K, 显色指数 (CRI) 为 84。Song 等<sup>[66-67]</sup>报道了两种 0D Sn (IV) 基金属卤化物,  $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{Cl})_2\text{SnCl}_6$  和  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})\text{SnCl}_6$  单晶, 尽管这两种化合物都是八面体结构, 但是它们的光学性质却截然不同。 $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16}\text{Cl})_2\text{SnCl}_6$  为蓝光发射, 而  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})\text{SnCl}_6$  则为白光发射, CRI 高达 97。Wu 等<sup>[68]</sup>报道了两种四面体结构的 Mn (II) 基金属卤化物,  $[\text{pyrrolidinium}]_2\text{MnBr}_4$  和  $[\text{N-methylpyrrolidinium}]_2\text{MnBr}_4$ 。前者在紫外光的激发下表现出非常强的

绿光发射, 其发射峰位于 525 nm, PLQY 高达 51.41% (图 6(e)); 后者在紫外光的激发下呈现出不同寻常的橘红光发射, 其具有双峰发射, 分别位于 526 nm 和 608 nm (图 6(f))。Mao 等<sup>[69]</sup>合成了 5 种不同的 Mn (II) 基金属卤化物,  $A_m\text{MnBr}_4$  单晶 ( $m=1$  或 2,  $A=\text{DMA}, 3\text{MP}, 3\text{AMP}, \text{HEP}, \text{TMPEA}$ ), 尽管这些化合物都呈现绿光发射, 但是它们的光学性质截然不同。通过研究这些材料的晶体结构和光学性质, 发现 Mn-Mn 距离和其 PLQY 之间有着密切的联系。当 Mn-Mn 的距离较长时, Mn (II) 基金属卤化物有着更高的 PLQY, 这种现象可以看作是浓度猝灭效应的一种表现形式。为了更好地增加 Mn-Mn 的距离, 防止能量转移, 提高 Mn (II) 基金属卤化物的 PLQY, 选择体积大的有机阳离子是一种比较理想的途径。

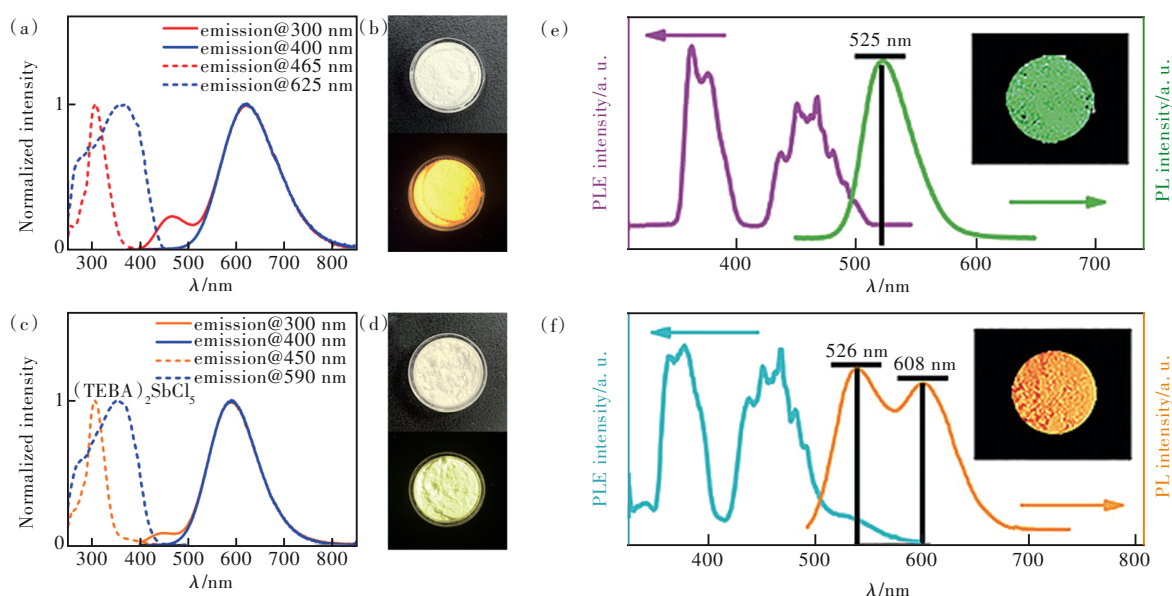


图 6 (a)、(c)  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  的 PLE 和 PL 光谱<sup>[65]</sup>; (b)、(d)  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  粉末在日光和 365 nm 紫外光照射下的光学照片<sup>[65]</sup>; (e)、(f)  $[\text{pyrrolidinium}]_2\text{MnBr}_4$  和  $[\text{N-methylpyrrolidinium}]_2\text{MnBr}_4$  的 PLE 和 PL 光谱<sup>[68]</sup>。

Fig.6 PLE and PL spectra of  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (a) and  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (c), respectively<sup>[65]</sup>. Optical photos of  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (b) and  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (d) powders under sunlight and 365 nm UV irradiation, respectively<sup>[65]</sup>. PLE and PL spectra of  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (e) and  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (f), respectively<sup>[68]</sup>.

#### 5.4 金属光学活性中心的配位场变化

通过调控金属光学活性中心的配位结构从而获得优异性能的发光材料也吸引着众多研究者的关注。Gong 等<sup>[70]</sup>合成了两种 0D Pb (II) 基金属卤化物,  $[\text{PP}_{14}]_2[\text{PbBr}_4]$  和  $[\text{PP}_{14}]_9[\text{PbBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$  单晶。前者为双楔构型的  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  团簇结构, 其在紫外光的激发下呈现蓝光发射; 后者包含一个面共享  $[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]^{2-}$  三聚体和两个独立的  $[\text{PbBr}_4]^{2-}$  四面体结

构, 其在紫外光的激发下呈现绿光发射 (图 7(a)~(b))。当加热化合物  $[\text{PP}_{14}]_2[\text{PbBr}_4]$  时, 其可以转变为  $[\text{PP}_{14}]_9[\text{PbBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$ , 相应的发光颜色也由蓝光逐渐转变为绿光发射, 并且在一周后其又转变为蓝光发射的  $[\text{PP}_{14}]_2[\text{PbBr}_4]$  (图 7(c)); 而对于绿光发射的化合物  $[\text{PP}_{14}]_9[\text{PbBr}_4]_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}]$ , 当加热后该化合物并不会转变为蓝光发射的  $[\text{PP}_{14}]_2[\text{PbBr}_4]$ 。利用这一光学特性, 作者开发了一种信息防伪和

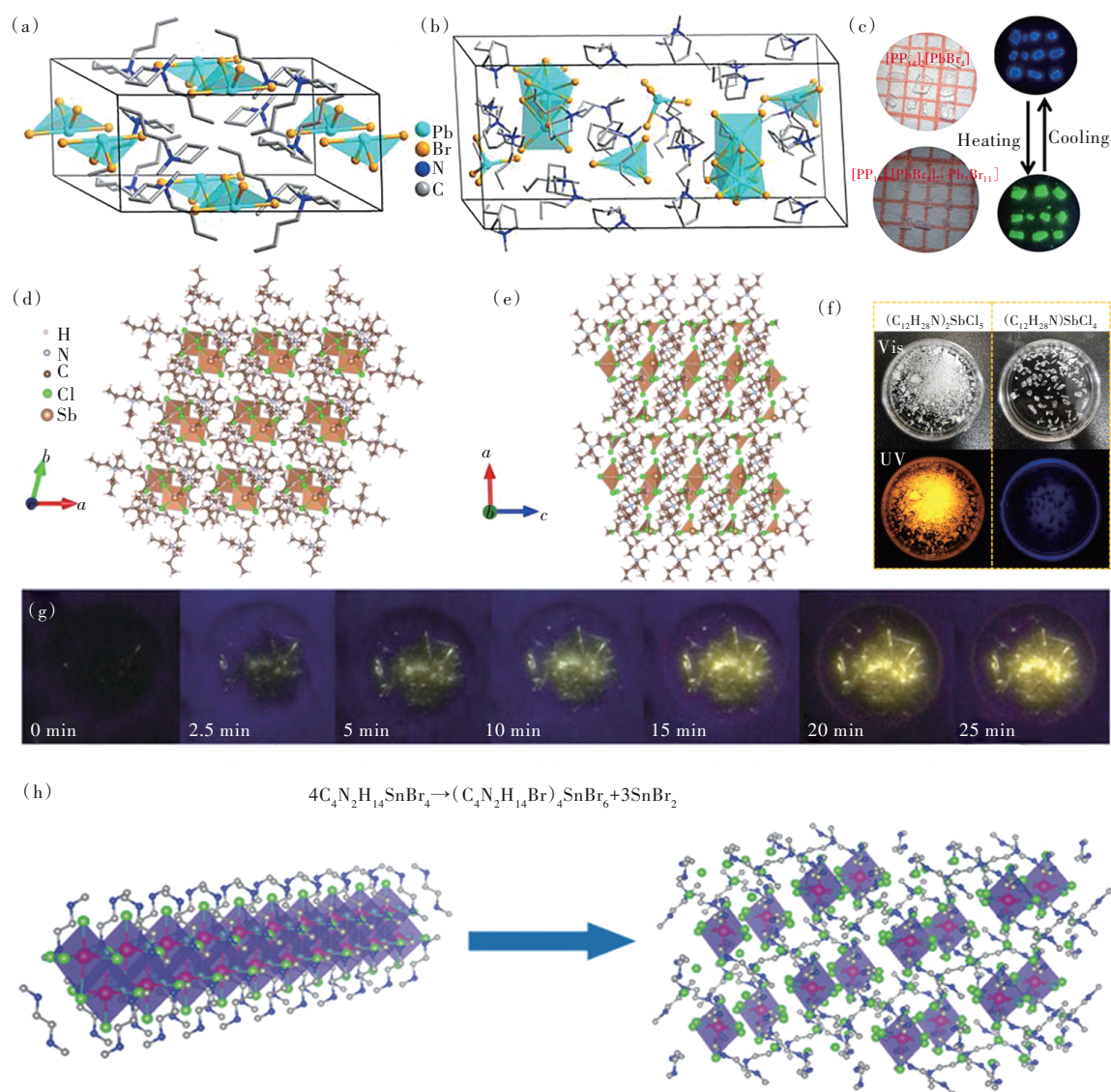


图 7  $[PP_{14}]_2[PbBr_4]$ (a)和 $[PP_{14}]_9[PbBr_4]_2[Pb_3Br_{11}]$ (b)的晶体结构以及相应化合物在日光和紫外光照射下的光学照片(c)<sup>[70]</sup>;  $(C_{12}H_{28}N)_2SbCl_5$ (d)和 $(C_{12}H_{28}N)SbCl_4$ (e)的晶体结构以及相应化合物在日光和紫外光照射下的光学照片(f)<sup>[71]</sup>; (g) $C_4H_{14}N_2SnBr_4$ 晶体在不同光照时间下的光学照片<sup>[48]</sup>; (h)1D  $C_4H_{14}N_2SnBr_4$ 到0D  $(C_4N_2H_{14}Br)_4SnBr_6$ 的光诱导结构转变反应过程<sup>[48]</sup>。

Fig.7 Crystal structure of  $[PP_{14}]_2[PbBr_4]$  (a) and  $[PP_{14}]_9[PbBr_4]_2[Pb_3Br_{11}]$  (b), as well as optical photos of corresponding compounds under sunlight and UV irradiation (c)<sup>[70]</sup>. Crystal structure of  $(C_{12}H_{28}N)_2SbCl_5$  (d) and  $(C_{12}H_{28}N)SbCl_4$  (e), as well as optical photos of the corresponding compounds under sunlight and UV irradiation (f)<sup>[71]</sup>. (g) Optical photos of  $C_4H_{14}N_2SnBr_4$  crystal under different illumination time<sup>[48]</sup>. (h) Reaction process of photoinduced structural transformation from 1D  $C_4H_{14}N_2SnBr_4$  to 0D  $(C_4N_2H_{14}Br)_4SnBr_6$ <sup>[48]</sup>.

加密的多模动态荧光安全油墨。Zhou等<sup>[71]</sup>报道了两种0D Sb(III)基金属卤化物,  $(C_{12}H_{28}N)_2SbCl_5$ 和 $(C_{12}H_{28}N)SbCl_4$ 单晶。 $(C_{12}H_{28}N)_2SbCl_5$ 为金字塔构型的 $[SbCl_5]^{2-}$ 团簇结构,其在紫外光的激发下呈现明亮的黄光发射;而 $(C_{12}H_{28}N)SbCl_4$ 为双楔构型的 $[SbCl_4]^{2-}$ 团簇结构,其在紫外光的激发下并不发光(图7(d)~(f))。Sun等<sup>[72]</sup>合成两种0D Mn(II)基金属卤化物,  $(C_4NOH_{10})_5Mn_2Cl_9 \cdot C_2H_5OH$ 和 $(C_4NOH_{10})_2-$

$MnCl_4$ 。前者为0D面共享的 $[Mn_2Cl_9]^{2-}$ 二聚体结构,其在紫外光的激发下呈现红光发射;而后者是0D四面体 $[MnCl_4]^{2-}$ 团簇结构,其在紫外光的激发下呈现绿光发射。当加热化合物 $(C_4NOH_{10})_5Mn_2Cl_9 \cdot C_2H_5OH$ 时,其发光颜色可以由红光逐渐转变为绿光发射,相应的晶体结构也由 $[Mn_2Cl_9]^{2-}$ 二聚体转变为 $[MnCl_4]^{2-}$ 四面体。Chen等<sup>[73]</sup>合成了两种Cu(I)基金属卤化物,  $[N(C_3H_7)_4]_2[Cu_4Br_6]$ 和 $[N(C_3H_7)_4]$

[CuBr<sub>2</sub>], 它们有着不同的晶体结构, 相应的光学性质也有着极大的不同。[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>]为橘红光发射, 发光峰位于 664 nm, PLQY 为 87%; 而 [N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>][CuBr<sub>2</sub>]为绿光发射, 发光峰位于 507 nm, PLQY 为 83%。Zhou 等<sup>[48]</sup>通过引入不同含量的有机胺, 合成了两种 Sn(II) 基金属卤化物, 分别为 1D C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> 和 0D (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>Br)<sub>4</sub>SnBr<sub>6</sub>。C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> 在紫外光的照射下并不发光, 而 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>Br)<sub>4</sub>SnBr<sub>6</sub> 则呈现明亮的黄光发射。有趣的是, 在紫外光照射下, C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> 可以逐渐转变为 (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>Br)<sub>4</sub>SnBr<sub>6</sub> 和 SnBr<sub>2</sub>, 相应的晶体结构也由 1D 转变为 0D, 而发光强度也随着紫外光照射时间的增加而逐渐增强(图 7(g) ~ (h))。

## 6 0D 有机-无机杂化金属卤化物的光电应用

由于 0D 有机-无机杂化金属卤化物结构的多样性和优异的光电性能, 其在 LEDs、闪烁体、传感器等领域得到了广泛的关注。

### 6.1 LEDs

除了传统的白炽灯和荧光灯, LEDs 灯在过去一段时间已经彻底改变了固态照明 (SSL)。近年来, 大量高效发射的 0D 有机-无机杂化金属卤化物被报道出来, 得益于其卓越的光物理特性, 包括可忽略的自吸收、发射颜色可调和高的发光效率, 使其成为 LEDs 的理想候选材料。Chen 等<sup>[74]</sup>报道了一种 In(III) 基金属卤化物 (PMA)<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub>, 其发射峰位于 610 nm, 表现出强的宽带橘红光发射。然后, 将 (PMA)<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub> 粉末、绿色荧光粉 Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 和蓝色荧光粉 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 混合均匀并用 365 nm 紫外芯片激发, 最终获得了白光 LED 器件(图 8(a)), 该器件的 CRI 为 87.0, CCT 为 5 383 K。此外, Mn(II) 基金属卤化物具有被蓝光激发的特性以及相对较高的 PLQY 和热稳定性, 因此其在液晶显示器的应用中显示出巨大的潜力。Xia 课题组<sup>[75]</sup>报道了具有绿光发射的 0D (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> 单晶, 其 PLQY 高达 88.75%, 并且当温度升高到 150 °C 时, 其 PL 积分强度与室温 PL 积分强度相

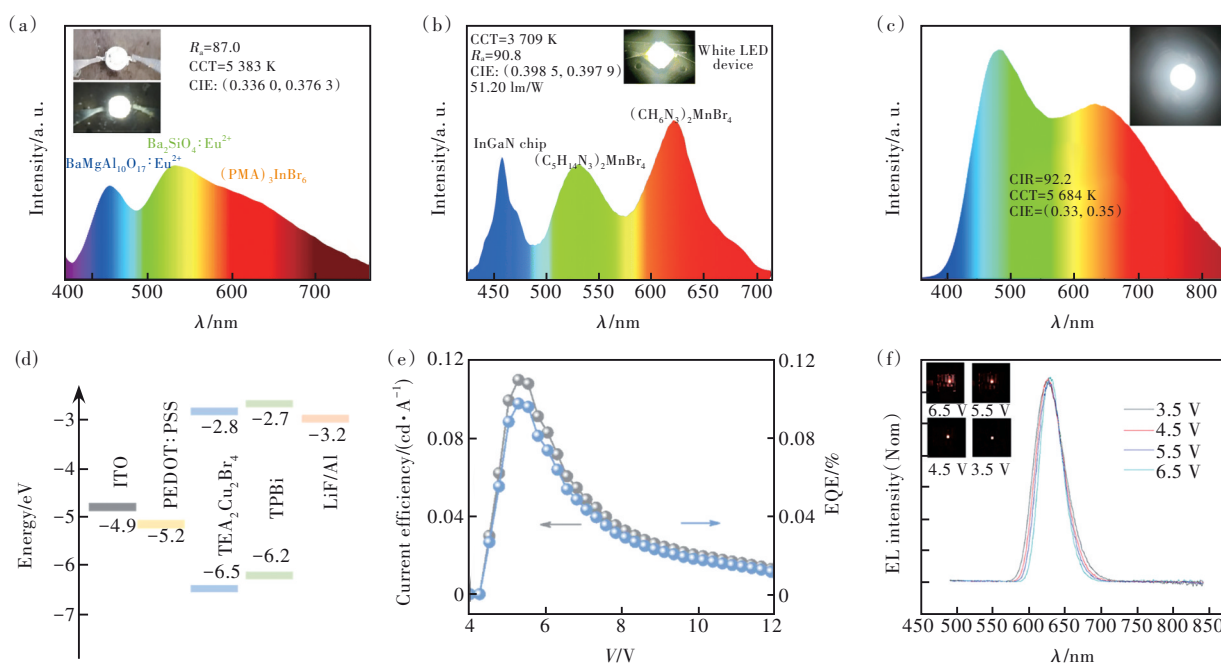


图 8 (a) 基于 (PMA)<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub> 的 WLED 的发射光谱<sup>[74]</sup>; (b) 基于 (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> 和 (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> 的 WLED 的发射光谱<sup>[76]</sup>; (c) 基于 [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub> 的 WLED 的发射光谱, 插图为 WLED 的光学照片<sup>[50]</sup>; (d) 基于 TEA<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> 的电致发光 LED 器件的能级图<sup>[79]</sup>; (e) 在不同电压下, LED 的电流效率和 EQE<sup>[79]</sup>; (f) 基于 (ABI)<sub>4</sub>MnBr<sub>6</sub> 在不同驱动电压下的电致发光光谱, 插图为 LED 的光学照片<sup>[81]</sup>。

Fig.8 (a) Emission spectrum of WLED based on (PMA)<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub><sup>[74]</sup>. (b) Emission spectra of WLED based on (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> and (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub><sup>[76]</sup>. (c) Emission spectrum of WLED based on [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>, the inset shows the photographs of WLED<sup>[50]</sup>. (d) Energy level diagram of TEA<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> based electroluminescent LED device<sup>[79]</sup>. (e) Current efficiency and EQE of LEDs at different voltages<sup>[79]</sup>. (f) Electroluminescent spectra based on (ABI)<sub>4</sub>MnBr<sub>6</sub> under different driving voltages<sup>[81]</sup>.

当,这表明没有热猝灭发生。此外,他们还通过在 InGaN LED 芯片( $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ )上涂覆 $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{MnBr}_4$ 粉末和红色荧光粉 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ,成功制备了高性能白光 LED(WLED),该器件的发光效率高达  $120 \text{ lm/W}$ ,CIE 色坐标为 $(0.3054, 0.3088)$ ,CCT 为  $7218 \text{ K}$ 。Zhou 等<sup>[76]</sup>合成了两种不同配位结构的 OD Mn(II)基金属卤化物,分别为四面体结构的 $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3)_2\text{MnBr}_4$ 和面共享八面体三聚体结构的 $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2\text{MnBr}_4$ 。然后将绿光发射的 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NMnCl}_3$ 和红光发射的 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{MnBr}_4$ 粉末混合后并用 InGaN 蓝光芯片( $\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$ )激发,得到了发光效率为  $51.2 \text{ lm/W}$  的 WLED,该器件的 CRI 为  $90.8$ ,CCT 为  $3709 \text{ K}$ ,CIE 色坐标为 $(0.3985, 0.3979)$ (图 8(b))。最近有研究表明,OD 有机-无机杂化金属卤化物可以实现单组分的白光发射,如 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_6\text{InBr}_9$ <sup>[29]</sup>、 $(\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})_2\text{PbBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[77]</sup>和 $(\text{HMEDA})\text{CdBr}_4$ <sup>[78]</sup>。然而,它们相对较低的 PLQY 或 CRI 严重限制了其应用范围。为了克服这一问题,最近我们课题组<sup>[50]</sup>报道了一种具有高效发射的 OD 有机 Cu(I)碘化物 $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2\text{-Cu}_2\text{I}_4$ ,其在紫外光的激发下呈现高效的纯白光发射,显色指数为  $92.2$ ,色坐标为 $(0.33, 0.35)$ ,相应的发光效率高达  $91.9\%$ ,这是目前已有报道的 OD 有机-无机杂化金属卤化物单组分白光发射的最高值(图 8(c))。

值得注意的是,具有高效发射的 OD 有机-无机杂化金属卤化物还可以用作电致发光 LED 的发射层。Liu 等<sup>[79]</sup>利用高发射率的 OD  $\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$  作为发射层,制备了结构为 Glass/ITO/PEDOT:PSS/TEA<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>/TPBi/LiF/Al 的蓝光发射的 LED(图 8(d))。结果表明,该器件的最大亮度为  $85 \text{ cd/m}^2$ ,外量子效率(EQE)为  $0.11\%$ (图 8(e))。类似地,Li 等<sup>[80]</sup>以具有高效发射的 OD  $(\text{MePPh}_3)_2\text{SbCl}_5$  作为发射层,制备了橘红光发射的 LED,该器件的最大亮度为  $3500 \text{ cd/m}^2$ ,电流效率为  $6.8 \text{ cd/A}$ ,EQE 为  $3.1\%$ 。尽管最近的研究表明,以 $(\text{ABI})_4\text{MnBr}_6$ 作为发射层制造的 LED 的最大 EQE 可以达到  $9.8\%$ (图 8(f))<sup>[81]</sup>,但是与基于 $\text{CsPbBr}_3$ 作为发射层制造的 LEDs 的性能还相差甚远<sup>[82]</sup>。其主要原因如下:(1)OD 有机-无机杂化金属卤化物具有大的带隙,导致了差的电荷注入和低的电荷载流子迁移率;(2)在 OD 有机-无机杂化金属卤

化物中,大的有机配体严重阻碍了载流子的传输;(3)OD 有机-无机杂化金属卤化物较差的稳定性可能导致器件无法在高温下正常工作<sup>[8,83]</sup>。因此,OD 有机-无机杂化金属卤化物的电致发光 LED 的应用研究还处于早期阶段,未来还需要继续努力,从而更好地发挥其在高性能电致发光 LED 中的应用潜力。

## 6.2 闪烁体

最近的研究表明,OD 有机-无机杂化金属卤化物在高能 X 射线的激发下可以发射出低能可见光子,因此在闪烁体领域中有着很好的应用前景。使用 OD 有机-无机杂化金属卤化物作为闪烁体材料的优点主要如下:(1)高度局域化的发射中心;(2)可忽略的自吸收以及高的发光强度;(3)重元素对 X 射线的高吸收率<sup>[8]</sup>。Morad 等<sup>[84]</sup>首次报道了 OD 有机-无机杂化金属卤化物 $(\text{Bmpip})_2\text{MBr}_4$ ( $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ )可以将 X 射线转换为可见光,当用  $50 \text{ kV}$  Ag X 射线管激发时, $(\text{Bmpip})_2\text{PbBr}_4$  和  $(\text{Bmpip})_2\text{SnBr}_4$  表现出与商业闪烁 NaI:Tl 相当的辐射发光强度(图 9(a)~(b))。Meng 等<sup>[85]</sup>通过溶液法制备了一种具有高效发射的 OD Sb(III)基金属卤化物, $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  单晶,其 PLQY 高达  $98.42\%$ 。在 X 射线的激发下, $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  单晶呈现明亮的黄红光发射,其光产额为  $44460 \text{ photons/MeV}$ (图 9(b)),远高于市场上常见的商用闪烁体材料 LuAG:Ce ( $22000 \text{ photons/MeV}$ ) 和 LYSO ( $33200 \text{ photons/MeV}$ )。此外, $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  的检测限为  $16.29 \text{ nGy}_{air}/\text{s}$ ,远低于常规医学诊断的要求值 ( $5.5 \mu\text{Gy}_{air}/\text{s}$ )。 $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  单晶也表现出显著的稳定性,在空气中储存半年后,其性能几乎没有变化。最近,Han 等<sup>[86]</sup>分别通过常规固态烧结、冷烧结工艺和籽晶诱导冷烧结工艺成功制备了  $\text{TPP}_2\text{MnBr}_4$  陶瓷。结果表明,籽晶诱导冷烧结工艺可以诱导晶体的取向生长,从而有效减小光散射,制得高透明闪烁陶瓷(图 9(c))。此外,籽晶诱导冷烧结工艺成功制备的  $\text{TPP}_2\text{MnBr}_4$  透明陶瓷还具有优异的闪烁性能,其光产额为  $(78000 \pm 2000) \text{ photons/MeV}$ ,检测限为  $8.8 \text{ nGy}_{air}/\text{s}$ ,能量分辨率为  $17\%$ 。此外,将其作为 X 射线闪烁屏应用到 X 射线成像,其空间分辨率高达  $15.7 \text{ lp/mm}$ 。

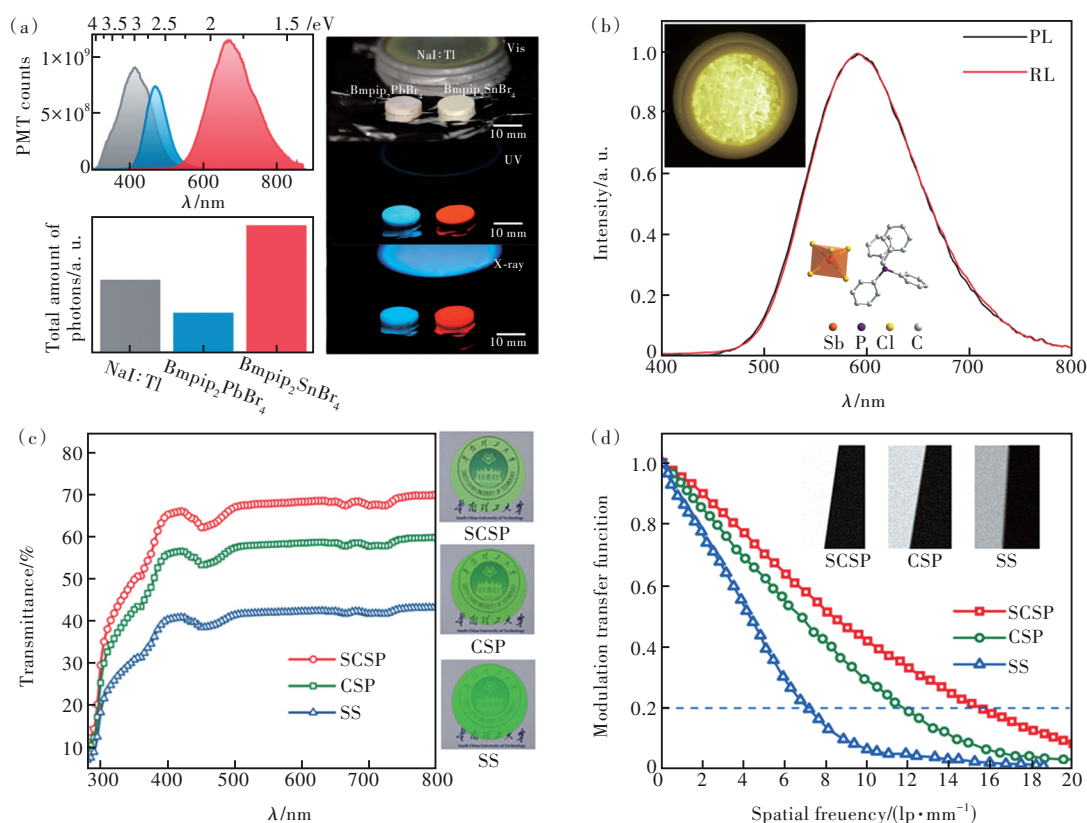


图 9 (a) NaI:Tl、 $(\text{Bmpip})_2\text{PbBr}_4$  和  $(\text{Bmpip})_2\text{SnBr}_4$  的辐射发光 (RL) 光谱以及在相同激发光源下的归一化光子总量和其紫外光与 X 射线照射下的光学照片<sup>[84]</sup>; (b)  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  的 PL 和 RL 光谱, 插图为  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$  在 X 射线激发下的光学照片和晶体结构<sup>[85]</sup>; (c) 常规固态烧结、冷烧结工艺和籽晶诱导冷烧结工艺制备厚度为 0.5 mm TPP<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub> 陶瓷的透光率<sup>[86]</sup>; (d) 从常规固态烧结、冷烧结工艺和籽晶诱导冷烧结工艺获得的 X 射线图像的调制传递函数<sup>[86]</sup>。

Fig.9 (a) X-ray fluorescence spectra of NaI:Tl,  $(\text{Bmpip})_2\text{PbBr}_4$  and  $(\text{Bmpip})_2\text{SnBr}_4$ , as well as the normalized total amount of photons comparison with the same X-ray excitation source and the optical images under daylight, UV irradiation (365 nm), and X-ray irradiation<sup>[84]</sup>. (b) PL and RL spectra of  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$ , and the inset shows the optical image under X-ray excitation and crystal structure of  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{SbCl}_5$ <sup>[85]</sup>. (c) Light transmittance of conventional solid-state sintering, cold sintering process, and seed-crystal-induced cold sintering process with thicknesses of 0.5 mm<sup>[86]</sup>. (d) Modulation transfer functions of X-ray images obtained from conventional solid-state sintering, cold sintering process, and seed-crystal-induced cold sintering process<sup>[86]</sup>.

### 6.3 传感器

0D 有机-无机杂化金属卤化物在热、湿气和挥发性有机溶剂等外部环境的刺激下, 光学性能会发生一定的变化, 这使其成为各种类型传感器的潜在候选材料。本课题组通过溶液法合成了一种具有蓝白光发射的 Cu(I) 基金属卤化物  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  单晶, 其发光峰位于 481 nm<sup>[87]</sup>。有趣的是, 由于高温下的结构相变, 该化合物呈现出可逆的热致变色特性, 其可以通过加热或冷却处理在短时间内实现蓝白光和黄光发射之间来回转变 (图 10(a)~(b)), 这表明  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  在温度标定领域有着巨大的应用潜力。Zhao 等<sup>[88]</sup> 通过调控不同的外部刺激, 发现不发光的 0D 有机 Sb(III) 基金

属卤化物  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2\text{Sb}_2\text{Cl}_8$  在乙醇的处理下可以转变为黄光发射的  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2\text{SbCl}_5 \cdot \text{EtOH}$ , 此外其在加热处理下可以进一步转变为红光发射的  $[\text{Ph}_3\text{EtP}]_2\text{SbCl}_5$  (图 10(c))。基于这种 0D 有机 Sb(III) 基金属卤化物独特的三重外部刺激响应发光特性, 作者进一步展示了其在光学防伪、信息加密-解密中的应用。此外, 我们还在  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{MnBr}_4$  单晶中发现了灵敏且可逆的热致变色特性, 即  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{MnBr}_4$  单晶在室温下呈现橘红光发射, 但随着温度的降低 (80 K) 或者升高 (490 K), 该化合物会逐渐转变为绿光发射。这是该体系中温度依赖的自旋耦合与电声子耦合系数的协同调控所导致的<sup>[89]</sup>。

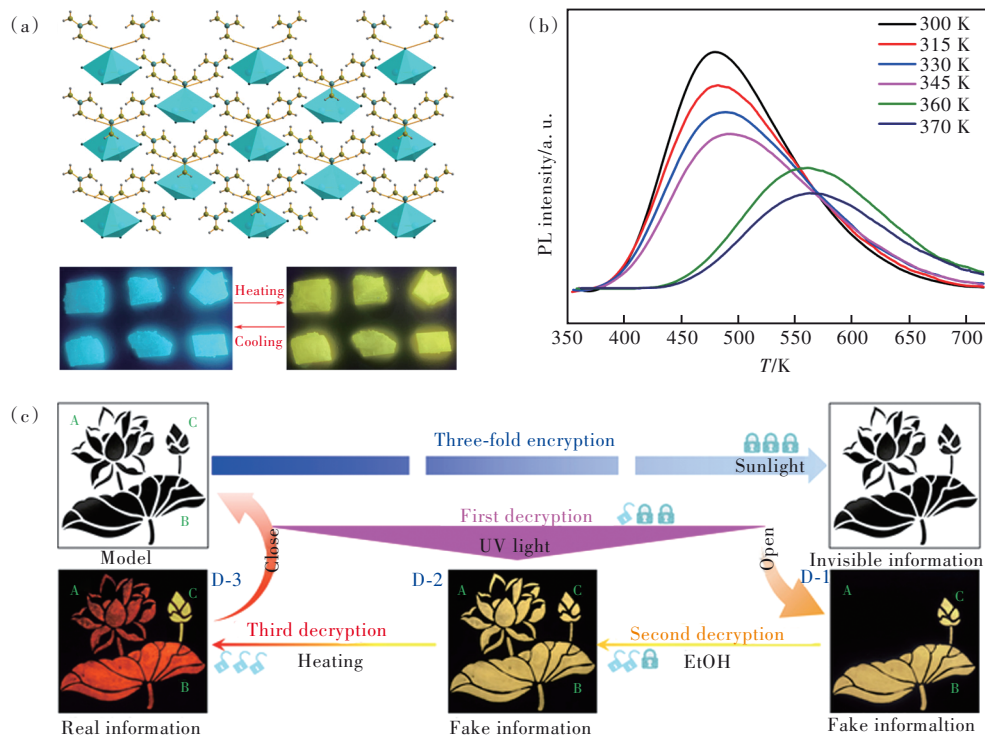


图 10 (a)  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的晶体结构和晶体的光学照片<sup>[87]</sup>; (b)  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的高温 PL 光谱<sup>[87]</sup>; (c) 基于 OD 有机 Sb(III) 基金属卤化物在荧光防伪和信息加密中的应用<sup>[88]</sup>。

Fig.10 (a) Crystal structure and optical images of  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ <sup>[87]</sup>. (b) High-temperature PL spectra of  $(\text{Gua})_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ <sup>[87]</sup>. (c) Application of OD organic Sb(III)-based metal halides in fluorescence anti-counterfeiting and information encryption<sup>[88]</sup>.

#### 6.4 其他领域

除了优异的发光特性, OD 有机-无机杂化金属卤化物在太阳能电池、光电探测器和铁电体等领域也展现出了巨大的应用潜力。Hoefler 等<sup>[90]</sup>通过使用间接带隙的 Bi(III) 基金属卤化物  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{BiI}_{5.22}\text{Cl}_{3.78}$  作为吸收层, 制造了结构为 glass/ITO/致密  $\text{TiO}_2$ /介孔  $\text{TiO}_2$ / $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{BiI}_{5.22}\text{Cl}_{3.78}$ /spiro-OMeTAD/Au 的太阳能电池, 该器件的最大功率转换效率为 0.18%, 填充系数接近 60%。Zhang 等<sup>[91]</sup>通过使用 OD  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3[\text{BiI}_6]$  作为吸收层, 进一步将功率转换效率提高至 1.09%。在光电探测器的应用方面, 最近我们课题组通过使用 OD Sn(II) 基金属卤化物  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NSnCl}_3$  作为活性层, 制备了一种结构为 Au/ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NSnCl}_3$ /Au 的超短紫外线光电探测器<sup>[92]</sup>。在 -5 V 的电压和  $0.36 \text{ mW/cm}^2$  的光照下 (254 nm), 该器件的响应度为  $7.3 \text{ mA/W}$ , 比探测率为  $1.67 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 。此外, 该器件在空气湿度为 60% 的环境中放置 7 d 后, 仍能保持 79% 的初始性能, 显示出较长的使用寿命。对于铁电器件, 熊仁根组<sup>[93]</sup>报道了一种有机-无机杂化分子铁电体  $[\text{Cyclopentylammonium}]_2\text{CdBr}_4$ , 其显示出高于室温的居里温度 (340.3 K)。在  $[\text{Cyclopentylam-$

$\text{monium}]_2\text{CdBr}_4$  中, 从  $P_{\text{nam}}$  到  $P_{\text{na}2_1}$  的铁电相变机制归因于有机阳离子和无机阴离子的有序-无序转变, 在铁电相中的饱和极化值为  $0.57 \mu\text{C/cm}^2$ 。

## 7 总结与展望

近些年来, 大量的 OD 有机-无机杂化金属卤化物被报道, 它们具有多样性的结构和丰富的物理性质。本文在首先介绍 OD 有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成方法、晶体结构特征和发光物理机制的基础上, 进一步综述了近年来 OD 有机-无机杂化金属卤化物发光物理机制的调控以及光电方面的应用。其优异的光学性能, 特别是颜色可调、发光效率高、寿命长等特点, 使其成为一种应用于光电子器件领域的潜在候选材料。但 OD 有机-无机杂化金属卤化物的发展也存在一些问题与挑战, 主要如下:

(1) 铅固有的毒性极大地限制了 OD 有机-无机杂化金属卤化物的进一步发展, 因此开发具有高效发射以及优异稳定性的 OD 无铅有机-无机杂化金属卤化物是当下的研究重点。

(2) 目前报道的大多数 OD 有机-无机杂化金属卤化物通常具有较差的湿气稳定性。通过引入

对潮湿空气不太敏感的大体积或刚性有机阳离子,可以进一步提高 OD 材料的防潮稳定性。此外,由于有机离子的存在,OD 有机-无机杂化金属卤化物通常表现出较差的热稳定性。为了解决这个问题,用碱金属(例如,Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>或 Cs<sup>+</sup>)部分取代 A 位的有机离子,是目前有望改善其热稳定性的有效策略。

(3)目前的研究认为,在 OD 有机-无机杂化金属卤化物中观察到的宽带发射源于 STE。但关于 STE 如何形成,STE 态、结构畸变和载流子-声子耦合之间的关系以及 STE 的复合过程还有待于进一步探索。此外,金属卤化物的配位构型、金属卤化物多面体的畸变程度、金属光学活性中心的间距等因素对 STE 发光物性的影响还需进一步研究。飞秒时间分辨光谱作为一种成熟的研究激发态动力学过程的有效手段,在未来可能提供有效的解决方案。

(4)尽管 OD 有机-无机杂化金属卤化物具有高效的宽带发射,但目前报道的以绿光、黄光和红光发射为主,开发具有高效蓝光发射以及近红外发射的 OD 有机-无机杂化金属卤化物仍然是一项巨大的挑战。此外,还可以开发兼具高效发射和高 CRI 的单组分白光发射的 OD 有机-无机杂化金属卤化物。

(5)基于 OD 有机-无机杂化金属卤化物的光电效率有待进一步提高。在光致 WLED 应用方面,尽管 OD 有机-无机杂化金属卤化物具有高效

的宽带发射和优异的环境稳定性,然而由于其较宽的带隙,导致其吸收波段主要集中在紫外区域(< 400 nm),这使得它们只能在紫外芯片的激发下实现白光发射。由于紫外芯片发光功率的限制,制备的 WLED 的流明效率较低,严重限制了其在固态照明中的应用。因此,开发在蓝光激发下的高效发射的 OD 有机-无机杂化金属卤化物,并将其与商用蓝光 LED 芯片匹配,制备高性能 WLED 应当是未来努力的方向。此外,通过离子掺杂策略或合金化的途径来调节电子结构以调控 OD 有机-无机杂化金属卤化物的激发波长范围是个可行的策略。另外,为进一步提高电致 LED 的发光效率,可通过在器件中引入合适的电子和空穴传输层来平衡载流子的注入。在闪烁体的应用方面,OD 有机-无机杂化金属卤化物的闪烁寿命应进一步缩短,以实现快速动态实时 X 射线成像应用。考虑到 OD 有机-无机杂化金属卤化物的离子特性和较低的形成能,其在不同的外部刺激下可以实现发光颜色的转变,因此利用这一特性,可进一步探索其在多重荧光防伪和信息加密中的应用。在未来,可以探索 OD 有机-无机杂化金属卤化物在多重外部刺激下的光学响应,以实现其对信息的多重加密防护。

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.20230149>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] OTERO-MARTÍNEZ C, YE J Z, SUNG J, *et al.* Colloidal metal-halide perovskite nanoplatelets: thickness-controlled synthesis, properties, and application in light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107105-1-41.
- [ 2 ] ZHANG F, LU H P, TONG J H, *et al.* Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(4): 1154-1186.
- [ 3 ] HUANG H W, PRADHAN B, HOFKENS J, *et al.* Solar-driven metal halide perovskite photocatalysis: design, stability, and performance [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1107-1123.
- [ 4 ] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, *et al.* Brightly luminescent and color-tunable colloidal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [ 5 ] LEVCHUK I, OSVET A, TANG X F, *et al.* Brightly luminescent and color-tunable formamidinium lead halide perovskite FAPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) colloidal nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(5): 2765-2770.
- [ 6 ] DEY A, YE J Z, DE A, *et al.* State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(7): 10775-10981.
- [ 7 ] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3296-3348.
- [ 8 ] LI M Z, XIA Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(4):

- 2626-2662.
- [ 9 ] ZHOU C K, LIN H R, HE Q Q, *et al.* Low dimensional metal halide perovskites and hybrids [J]. *Mat. Sci. Eng. R Rep.*, 2019, 137: 38-65.
- [ 10 ] PENG H, TIAN Y, WANG X X, *et al.* Bulk assembly of a 0D organic antimony chloride hybrid with highly efficient orange dual emission by self-trapped states [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(36): 12184-12190.
- [ 11 ] BHAUMIK S, RAY S, BATABYAL S K. Recent advances of lead-free metal halide perovskite single crystals and nanocrystals: synthesis, crystal structure, optical properties, and their diverse applications [J]. *Mater. Today Chem.*, 2020, 18: 100363-1-34.
- [ 12 ] WANG Y L, CHANG S, CHEN X M, *et al.* Rapid growth of halide perovskite single crystals: from methods to optimization control [J]. *Chin. J. Chem.*, 2019, 37(6): 616-629.
- [ 13 ] CHEN D, DAI F L, HAO S Q, *et al.* Crystal structure and luminescence properties of lead-free metal halides ( $C_6H_5CH_2NH_3$ )<sub>3</sub>MBr<sub>6</sub> ( $M = Bi$  and  $Sb$ ) [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(22): 7322-7329.
- [ 14 ] TAILOR N K, SATAPATHI S. The impact of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> single crystal growth modality on its symmetry and morphology [J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, 9(4): 7149-7157.
- [ 15 ] ZHANG H J, XU Y D, SUN Q H, *et al.* Lead free halide perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bulk crystals grown by a low temperature solution method [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(34): 4935-4941.
- [ 16 ] PENG H, HE X F, WEI Q L, *et al.* Realizing high-efficiency yellow emission of organic antimony halides *via* rational structural design [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(40): 45611-45620.
- [ 17 ] PENG H, XIAO Y H, TIAN Y, *et al.* Dual self-trapped exciton emission of (TBA)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>: optical properties and high anti-water stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(44): 16014-16021.
- [ 18 ] JIANG X M, CHEN Z L, TAO X T. (1-C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>MnBr<sub>4</sub>: a lead-free zero-dimensional organic-metal halide with intense green photoluminescence [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 352-1-8.
- [ 19 ] LIN H R, ZHOU C K, CHAABAN M, *et al.* Bulk assembly of zero-dimensional organic lead bromide hybrid with efficient blue emission [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2019, 1(6): 594-598.
- [ 20 ] PENG Y C, ZHANG Z Z, LIN Y P, *et al.* A deep-red-emission antimony(III) chloride with dual-cations: extremely large Stokes shift due to high [SbCl<sub>6</sub>] distortion [J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57(100): 13784-13787.
- [ 21 ] YANGUI A, ROCCANOVA R, MCWHORTER T M, *et al.* Hybrid organic-inorganic halides (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MBr<sub>4</sub> ( $M = Hg, Zn$ ) with high color rendering index and high-efficiency white-light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(8): 2983-2991.
- [ 22 ] ZHOU C K, LIN H R, NEU J, *et al.* Green emitting single-crystalline bulk assembly of metal halide clusters with near-unity photoluminescence quantum efficiency [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(7): 1579-1583.
- [ 23 ] LI M Z, ZHOU J, ZHOU G J, *et al.* Hybrid metal halides with multiple photoluminescence centers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(51): 18670-18675.
- [ 24 ] 苏彬彬, 夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 733-754.  
SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [ 25 ] 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.
- [ 26 ] ZHOU L, LIAO J F, KUANG D B. An overview for zero-dimensional broadband emissive metal-halide single crystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100544-1-28.
- [ 27 ] YANG L L, HUANG J H, TAN Y K, *et al.* All-inorganic lead halide perovskite nanocrystals applied in advanced display devices [J]. *Mater. Horiz.*, 2023, 10(6): 1969-1989.
- [ 28 ] ZHOU J, LI M Z, NING L X, *et al.* Broad-band emission in a zero-dimensional hybrid organic [PbBr<sub>6</sub>] trimer with intrinsic vacancies [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(6): 1337-1341.
- [ 29 ] RAN Q D, ZHANG Y, YANG J, *et al.* White-light defect emission and enhanced photoluminescence efficiency in a 0D indium-based metal halide [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(6): 1999-2007.
- [ 30 ] SPANOPOULOS I, HADAR I, KE W J, *et al.* Water-stable 1D hybrid tin(II) iodide emits broad light with 36% photoluminescence quantum efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(19): 9028-9038.



- [ 31 ] DOHNER E R, JAFFE A, BRADSHAW L R, *et al.* Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(38): 13154-13157.
- [ 32 ] DOHNER E R, HOKE E T, KARUNADASA H I. Self-assembly of broadband white-light emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(5): 1718-1721.
- [ 33 ] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3): 619-627.
- [ 34 ] GUO Q X, ZHAO X, SONG B X, *et al.* Light emission of self-trapped excitons in inorganic metal halides for optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(52): 2201008-1-16.
- [ 35 ] UETA M, KANZAKI H, KOBAYASHI K, *et al.* *Excitonic Processes in Solids* [M]. Berlin: Springer, 1986.
- [ 36 ] WANG S S, YAO Y P, KONG J T, *et al.* Highly efficient white-light emission in a polar two-dimensional hybrid perovskite [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(32): 4053-4056.
- [ 37 ] LI S, XU J, LI Z G, *et al.* One-dimensional lead-free halide with near-unity greenish-yellow light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(15): 6525-6531.
- [ 38 ] LI M Y, LIN J W, LIU K J, *et al.* Light-emitting 0D hybrid metal halide (C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> with antimony dimers [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(15): 11429-11434.
- [ 39 ] ZHANG Y X, LIU Y C, XU Z, *et al.* Two-dimensional (PEA)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> perovskite single crystals for a high performance UV-detector [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(6): 1584-1591.
- [ 40 ] PENG H, ZOU B S. Effects of electron-phonon coupling and spin-spin coupling on the photoluminescence of low-dimensional metal halides [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(7): 1752-1764.
- [ 41 ] BISWAS A, BAKTHAVATSALAM R, BAHADUR V, *et al.* Lead-free zero dimensional tellurium(IV) chloride-organic hybrid with strong room temperature emission as a luminescent material [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(12): 4351-4358.
- [ 42 ] YANG B, HAN K L. Ultrafast dynamics of self-trapped excitons in lead-free perovskite nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(34): 8256-8262.
- [ 43 ] TAO P, LIU S J, WONG W Y. Phosphorescent manganese(II) complexes and their emerging applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(20): 2000985-1-21.
- [ 44 ] QIN Y Y, SHE P F, HUANG X M, *et al.* Luminescent manganese(II) complexes: synthesis, properties and optoelectronic applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 416: 213331-1-19.
- [ 45 ] PENG H, ZOU B S, GUO Y C, *et al.* Evolution of the structure and properties of mechanochemically synthesized pyrrolidine incorporated manganese bromide powders [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(19): 6488-6495.
- [ 46 ] WANG A F, GUO Y Y, ZHOU Z B, *et al.* Aqueous acid-based synthesis of lead-free tin halide perovskites with near-unity photoluminescence quantum efficiency [J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(17): 4573-4579.
- [ 47 ] SUN C, LU H, YUE C Y, *et al.* Multiple light source-excited organic manganese halides for water-jet rewritable luminescent paper and anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(50): 56176-56184.
- [ 48 ] GAO H Z, LU Z Y, ZHAO X X, *et al.* Singlet exciton and singlet/triplet self-trapped excitons for ultra-broadband white-light emission in a zero-dimensional cadmium bromide hybrid [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(26): 9023-9029.
- [ 49 ] PENG H, YAO S F, GUO Y C, *et al.* Highly efficient self-trapped exciton emission of a (MA)<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> single crystal [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(12): 4703-4710.
- [ 50 ] PENG H, TIAN Y, WANG X X, *et al.* Pure white emission with 91.9% photoluminescence quantum yield of [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub> out of polaronic states and ultra-high color rendering index [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(10): 12395-12403.
- [ 51 ] PENG H, TIAN Y, YU Z M, *et al.* (C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N)<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub>: A new lead-free zero-dimensional metal-halide hybrid with bright orange emission [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(6): 1594-1600.
- [ 52 ] HE Q Q, ZHOU C K, XU L J, *et al.* Highly stable organic antimony halide crystals for X-ray scintillation [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(6): 633-638.
- [ 53 ] SUN C, ZANG J P, LIU Y Q, *et al.* Lead-free hybrid indium perovskites with highly efficient and stable green light emissions [J]. *CCS Chem.*, 2022, 4(9): 3106-3121.
- [ 54 ] JIN J C, LIN Y P, WU Y H, *et al.* Long lifetime phosphorescence and X-ray scintillation of chlorobismuthate hybrids incorporating ionic liquid cations [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(5): 1814-1821.

- [ 55 ] HAN K, JIN J C, SU B B, *et al.* Molecular dimensionality and photoluminescence of hybrid metal halides [J]. *Trends Chem.*, 2022, 4(11): 1034-1044.
- [ 56 ] XU L J, PLAVIAK A, LIN X S, *et al.* Metal halide regulated photophysical tuning of zero-dimensional organic metal halide hybrids: from efficient phosphorescence to ultralong afterglow [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(51): 23067-23071.
- [ 57 ] ZHOU C K, TIAN Y, WANG M C, *et al.* Low-dimensional organic tin bromide perovskites and their photoinduced structural transformation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(31): 9018-9022.
- [ 58 ] ZHOU L, LIAO J F, HUANG Z G, *et al.* Intrinsic self-trapped emission in 0D lead-free  $(C_4H_{14}N_2)_2In_2Br_{10}$  single crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(43): 15435-15440.
- [ 59 ] GAUTIER R, PARIS M, MASSUYEAU F. Hydrogen bonding and broad-band emission in hybrid zinc halide phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(5): 2626-2630.
- [ 60 ] LIU H L, RU H Y, SUN M E, *et al.* Organic-inorganic manganese bromide hybrids with water-triggered luminescence for rewritable paper [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(4): 2101700-1-7.
- [ 61 ] LI M Z, LI Y W, MOLOKEEV M S, *et al.* Halogen substitution in zero-dimensional mixed metal halides toward photoluminescence modulation and enhanced quantum yield [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(16): 2000418-1-9.
- [ 62 ] ZHOU C K, LIN H R, TIAN Y, *et al.* Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency [J]. *Chem. Sci.*, 2018, 9(3): 586-593.
- [ 63 ] ZHOU G J, LIU Z Y, MOLOKEEV M S, *et al.* Manipulation of Cl/Br transmutation in zero-dimensional  $Mn^{2+}$ -based metal halides toward tunable photoluminescence and thermal quenching behaviors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(6): 2047-2053.
- [ 64 ] ZHOU G J, JIA X F, GUO S Q, *et al.* Role of halogen atoms on high-efficiency  $Mn^{2+}$  emission in two-dimensional hybrid perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(16): 4706-4712.
- [ 65 ] LI Z Y, LI Y, LIANG P, *et al.* Dual-band luminescent lead-free antimony chloride halides with near-unity photoluminescence quantum efficiency [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(22): 9363-9371.
- [ 66 ] SONG G M, LI M Z, YANG Y, *et al.* Lead-free tin(IV)-based organic-inorganic metal halide hybrids with excellent stability and blue-broadband emission [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(5): 1808-1813.
- [ 67 ] SONG G M, LI Z Y, GONG P F, *et al.* Tunable white light emission in a zero-dimensional organic-inorganic metal halide hybrid with ultra-high color rendering index [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(11): 2002246-1-7.
- [ 68 ] WU Y X, WANG C F, LI H H, *et al.* Highly efficient and uncommon photoluminescence behavior combined with multiple dielectric response in manganese(II) based hybrid phase transition compounds [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 2020(4): 394-399.
- [ 69 ] MAO L L, GUO P J, WANG S X, *et al.* Design principles for enhancing photoluminescence quantum yield in hybrid manganese bromides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(31): 13582-13589.
- [ 70 ] GONG L K, HUANG F Q, ZHANG Z Z, *et al.* Multimode dynamic luminescent switching of lead halide hybrids for anti-counterfeiting and encryption [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 424: 130544-1-7.
- [ 71 ] LIAN L Y, ZHANG P, ZHANG X W, *et al.* Realizing near-unity quantum efficiency of zero-dimensional antimony halides through metal halide structural modulation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(49): 58908-58915.
- [ 72 ] SUN M F, LI Y, DONG X Y, *et al.* Thermoinduced structural-transformation and thermochromic luminescence in organic manganese chloride crystals [J]. *Chem. Sci.*, 2019, 10(13): 3836-3839.
- [ 73 ] 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.
- [ 74 ] CHEN D, HAO S Q, ZHOU G J, *et al.* Lead-free broadband orange-emitting zero-dimensional hybrid  $(PMA)_3InBr_6$  with direct band gap [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(22): 15602-15609.
- [ 75 ] ZHOU G J, LIU Z Y, HUANG J L, *et al.* Unraveling the near-unity narrow-band green emission in zero-dimensional  $Mn^{2+}$ -based metal halides: a case study of  $(C_{10}H_{16}N)_2Zn_{1-x}Mn_xBr_4$  solid solutions [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(15): 5956-5962.
- [ 76 ] ZHOU G J, DING J L, JIANG X X, *et al.* Coordination units of  $Mn^{2+}$  modulation toward tunable emission in zero-dimensional bromides for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(6): 2095-2102.
- [ 77 ] CUI B B, HAN Y, HUANG B L, *et al.* Locally collective hydrogen bonding isolates lead octahedra for white emission improvement [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 5190-1-8.

- [ 78 ] SUN C, HE W L, LIU M J, *et al.* Zero-dimensional hybrid Cd-based perovskites with broadband bluish white-light emissions [J]. *Chem. Asian J.*, 2020, 15(19): 3050-3058.
- [ 79 ] 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.
- [ 80 ] LI J L, SANG Y F, XU L J, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes based on an organic antimony(III) halide hybrid [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(6): e202113450-1-6.
- [ 81 ] YAN S Y, TIAN W L, CHEN H, *et al.* Synthesis of 0D manganese-based organic-inorganic hybrid perovskite and its application in lead-free red light-emitting diode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(26): 2100855-1-10.
- [ 82 ] LIU M M, WAN Q, WANG H M, *et al.* Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(5): 379-385.
- [ 83 ] ZHOU C K, XU L J, LEE S J, *et al.* Recent advances in luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(18): 2001766-1-17.
- [ 84 ] MORAD V, SHYNKARENKO Y, YAKUNIN S, *et al.* Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(25): 9764-9768.
- [ 85 ] MENG H X, CHEN B, ZHU W J, *et al.* Stable organic antimony halides with near-unity photoluminescence quantum yield for X-ray imaging [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(7): 2201007.
- [ 86 ] HAN K, SAKHATSKYI K, JIN J C, *et al.* Seed-crystal-induced cold sintering toward metal halide transparent ceramic scintillators [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(17): 2110420-1-8.
- [ 87 ] PENG H, WANG X X, TIAN Y, *et al.* Highly efficient cool-white photoluminescence of (Gua)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> single crystals: formation and optical properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(11): 13443-13451.
- [ 88 ] ZHAO J Q, MA Y Y, ZHAO X J, *et al.* Stepwise crystalline structural transformation in 0D hybrid antimony halides with triplet turn-on and color-adjustable luminescence switching [J]. *Research*, 2023, 6: 0094-1-13.
- [ 89 ] PENG H, HUANG T, ZOU B S, *et al.* Organic-inorganic hybrid manganese bromine single crystal with dual-band photoluminescence from polaronic and bipolaronic excitons [J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106166-1-10.
- [ 90 ] HOEFLER S F, RATH T, FISCHER R, *et al.* A zero-dimensional mixed-anion hybrid halogenobismuthate(III) semiconductor: structural, optical, and photovoltaic properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(17): 10576-10586.
- [ 91 ] ZHANG Y, TIRANI F F, PATTISON P, *et al.* Zero-dimensional hybrid iodobismuthate derivatives: from structure study to photovoltaic application [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(18): 5815-5822.
- [ 92 ] ZHANG Z H, YANG S Y, HU J M, *et al.* One-pot synthesis of novel ligand-free tin(II)-based hybrid metal halide perovskite quantum dots with high anti-water stability for solution-processed UVC photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(11): 4170-4180.
- [ 93 ] HUANG C R, LUO X Z, LIAO W Q, *et al.* An above-room-temperature molecular ferroelectric: [Cyclopentylammonium]<sub>2</sub>CdBr<sub>4</sub> [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(1): 829-836.



包文雪(2003-),女,广西合浦人,在读本科生,主要从事新型零维有机-无机杂化金属卤化物发光材料的研究。  
E-mail: 3468969059@qq.com



邹炳锁(1965-),男,山东乳山人,博士,教授,1991年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米光子学的研究。  
E-mail: zoubs@gxu.edu.cn



彭辉(1991-),男,安徽宿州人,博士,特聘副教授,2022年于北京理工大学获得博士学位,主要从事金属卤化物和稀土发光材料的研究。  
E-mail: penghuimaterial@163.com