

文章编号: 1000-7032(2021)06-0733-22

# 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展

苏彬彬<sup>1</sup>, 夏志国<sup>1,2\*</sup>

- (1. 华南理工大学材料科学与工程学院 发光材料与器件国家重点实验室,  
广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广东 广州 510640;  
2. 华南理工大学 物理与光电学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 零维(0D)金属卤化物是一类新兴的发光材料体系,它们具有独特的“主-客”体结构,即独立的阴离子金属卤化物多面体客体规则有序地分布在有机阳离子或碱金属阳离子形成的主体框架中。这种具有相对较“软”晶格的0D金属卤化物材料的发光主要源于自陷激子(Self-trapped excitons, STEs)复合,其通常呈现出宽带发射,且具有大的斯托克斯位移。通过筛选不同的及多样化构型的金属卤化物多面体,将其与合适的有机阳离子或者Cs<sup>+</sup>等组合,可形成多种新型结构的0D金属卤化物,并实现丰富的STEs发光特性,其可调节的荧光发射不仅可以覆盖整个可见光区,还可实现单相白光或近红外发光,成为光致发光材料研究领域的热点和重点。基于此,本文结合本课题组在该领域的研究工作基础,首先讨论了0D金属卤化物的光致发光机理;其次,介绍了具有不同多面体构型的0D金属卤化物材料的发光特性及应用;最后,总结了0D金属卤化物目前亟待解决的关键科学问题,并对0D金属卤化物的未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 金属卤化物; 光致发光; LED应用

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210088

## Research Progresses of Photoluminescence and Application for Emerging Zero-dimensional Metal Halides Luminescence Materials

SU Bin-bin<sup>1</sup>, XIA Zhi-guo<sup>1,2\*</sup>

- (1. The State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;  
2. School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xiazg@scut.edu.cn

**Abstract:** Zero-dimensional(0D) metal halides belong to a new kind of luminescent materials, and they have the unique “host-guest” structure, in which the isolated anionic metal halide polyhedrons are regularly distributed in the main body of organic cations or alkali metal ions. Generally, 0D metal halides with relatively “soft” lattice usually present broad band emission with large Stokes shift, and their luminescence mechanism is mainly derived from self-trapped excitons(STEs) recombination. By screening different metal halide polyhedrons with diversified configurations, one can combine them with appropriate organic cations or alkali metal ions to form new 0D metal halides with different structure types. The obtained 0D metal halides show rich STEs luminescence properties, and their tunable fluorescence emission can be available to cover the entire visible light region. Moreover, it can also realize single-phase white light emission or near infrared emission, making them

收稿日期: 2021-03-12; 修订日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(51961145101, 51972118); 广州市科技计划(202007020005); 广东省珠江人才计划本地创新团队项目(2017BT01X137)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51961145101, 51972118); Guangzhou Science and Technology Project(202007020005); Local Innovative and Research Teams Project of Guangdong Pearl River Talents Program(2017BT01X137)

become a hot spot in the field of photoluminescence materials. Based on our work and others in this field, the photoluminescence mechanisms of 0D metal halides are firstly discussed in this review. Secondly, the luminescence properties and applications of 0D metal halide materials with different polyhedron configurations are introduced. Finally, the key scientific problems of 0D metal halides during the development are summarized, and the future research direction is briefly proposed.

**Key words:** metal halides; photoluminescence; LED application

## 1 引 言

近年来,零维(0D)金属卤化物作为一类新型发光材料,因其独特的“主体-客体”结构和多样化及可调节的光致发光特性,引起了人们的广泛关注,并在发光二极管(LED)、闪烁体、传感和热成像等领域展现出潜在的应用前景<sup>[1-3]</sup>。相比于CsPbX<sub>3</sub>(X = Cl, Br, I)为代表的传统三维(3D)结构金属卤化物钙钛矿,0D金属卤化物不仅种类繁多、结构类型多变及光色可调,更重要的是具有良好的化学稳定性和发光应用的普适性<sup>[4-5]</sup>。0D金属卤化物的化学组成通常包括A位阳离子、B位阳离子和X位卤素阴离子。B位阳离子(Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>等)和X位卤素阴离子(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)形成[BX<sub>m</sub>]<sup>n-</sup>卤化物多面体,其中B位阳离子的差异将显著影响无机金属卤化物多面体的结构,进而决定其发光特性<sup>[6-13]</sup>。而A位通常是大半径无机/有机阳离子,主要用于保护和分离无机金属卤素单元。其中Cs<sup>+</sup>是使用最多的无机阳离子;而有机阳离子的丰富性使其作为A位阳离子有更多的选择,从而可构建出不同的0D金属卤化物,使其具有丰富的晶体结构和可调的光学性质。

在0D金属卤化物材料中,科研人员发现了自陷激子(Self-trapped excitons, STEs)现象<sup>[14]</sup>。STEs可被看作是激发态的瞬态缺陷,材料受到光照激发时,电子和声子之间会产生强烈的耦合效应从而诱导激发态晶格的瞬态畸变,进一步俘获光生电子,即晶格自陷;被俘获的光生电子继而通过复合发光的形式释放能量,依赖于能量的不同,进而表现出宽光谱发射行为。此外,由于金属卤化物多面体构型的差异,如三角锥体构型(Trigonal-pyramidal)、正四面体构型(Tetragonal)、双楔构型(Disphenoidal)、金字塔构型(Square-pyramidal)和八面体构型(Octahedral)等,以及多种构型

形成的二聚体、三聚体、甚至四聚体等,如Sb<sub>2</sub>X<sub>9</sub>、Sb<sub>2</sub>X<sub>10</sub>等<sup>[15-19]</sup>,0D金属卤化物将呈现不同的结构特征及多样化的光致发光特性。因聚集体的光学性质目前研究的较少,因此,本文主要介绍具有独立金属卤化物多面体构型(其中,团簇也作为独立存在的卤化物多面体)的0D金属卤化物。三角锥体构型的0D金属卤化物相对较少,典型的为室温下稳定相的CsSnCl<sub>3</sub>,其发光性能的研究也相对较少<sup>[20]</sup>。四面体构型主要包括两类,正四面体构型和双楔构型。正四面体构型的0D金属卤化物主要以Mn<sup>2+</sup>基和Cu<sup>+</sup>基为代表,且普遍具有高光致发光量子效率(PLQY)<sup>[21-23]</sup>。例如,Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>单晶和薄膜呈现出高效的蓝光发射(445 nm),PLQY分别为90%和60%;Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>呈现出绿光发射(515 nm),PLQY同样高达90%。Mn<sup>2+</sup>基0D金属卤化物通常具有窄半峰宽和高PLQY<sup>[23]</sup>,如我们课题组报道的全无机0D体系Cs<sub>3</sub>MnBr<sub>5</sub><sup>[7]</sup>。双楔构型0D金属卤化物是以Pb基、Sn基、Ge基为代表。佛罗里达州立大学Ma课题组在这个领域做出了许多原创性工作,例如他们报道的(C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub>,该结构中Sn<sup>2+</sup>与Br<sup>-</sup>形成跷跷板(双楔构型)结构,在365 nm激发下呈现出明亮的深红色发射(695 nm),PLQY为46%<sup>[17]</sup>。金字塔构型的0D金属卤化物主要以有机无机杂化Sb基金属卤化物为主,例如厦门大学解荣军课题组报道的(TTA)<sub>2</sub>SbCl<sub>5</sub>和(TEBA)<sub>2</sub>SbCl<sub>5</sub>,该类型化合物同样具有高发光效率,PLQY几乎接近100%<sup>[9]</sup>。八面体构型的0D金属卤化物是目前报道的种类最多的,包括A<sub>2</sub>BX<sub>5</sub>、A<sub>2</sub>BX<sub>6</sub>、A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub>、A<sub>3</sub>BX<sub>9</sub>(A = 碱金属和有机阳离子;B = Pb, Sn, Bi, In, Zr, Hf, Te;X = 卤素离子)等结构类型<sup>[4,5,8,19,24-27]</sup>。

除了上述举例的单一金属卤化物多面体0D金属卤化物,多组分以及团簇类型的金属卤化物也成为最近的一个热点。该类型的金属卤化物材

料能够同时实现多色发光<sup>[28-29]</sup>。例如,我们课题组报道了具有双发光中心的 $(C_9NH_{20})_9[Pb_3Br_{11}]-(MnBr_4)_2$  化合物,可同时产生  $Mn^{2+}$  的绿色发光和源于 STEs 的宽带黄色发光<sup>[29]</sup>;Ma 课题组报道了具有三发光中心的 $(HMTA)_4PbMn_{0.69}Sn_{0.31}Br_8$ , 该化合物呈现出高效宽带白光发射,PLQY 高达 73%<sup>[28]</sup>;Ma 课题组还报道了 $(C_9NH_{20})_9[ZnCl_4]_2-[Pb_3Cl_{11}]_0D$  团簇, $[ZnCl_4]^{2-}$  多面体作为结构基元,其发光来自于 $[Pb_3Cl_{11}]^{5-}$  团簇的激发态结构重组<sup>[30]</sup>。此外,在不同结构类型的 0D 金属卤化物中合理的掺杂也能产生高效的发光<sup>[31-33]</sup>。例如, $Sb^{3+}$  掺杂的  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  单晶呈现出高效的黄光发射,PLQY 高达 95.5%<sup>[32]</sup>;  $Cu^+$  离子掺杂的 0D  $Cs_2ZnBr_4$  晶体在纯蓝光波段也具有高效的光发射<sup>[33]</sup>。

因此,基于 0D 金属卤化物组成与结构的多样性,本文首先讨论了 0D 金属卤化物的光致发光机理,其次总结了具有不同金属卤化物多面体构型的 0D 金属卤化物材料的发光及其应用,最后提出了 0D 金属卤化物目前存在的科学问题和相应的解决方案,并对 0D 金属卤化物的未来发展方向进行了展望。

## 2 0D 金属卤化物光致发光机理

一般来说,从独立中心发出的辐射发光可以表现为许多不同的发光来源,如在基质中的掺杂离子发光、缺陷发光以及在不同外界条件下的发光,如低温或室温、压力等。因此,不同的理论模型广泛地存在于不同材料体系中<sup>[34-36]</sup>。目前,0D 金属卤化物光致发光的来源存在多种形式,包括典型的 STEs 发光、缺陷发光、离子发光以及一些复合发光机制。

### 2.1 自陷激子 (STEs) 发光

0D 金属卤化物具有独特的结构,可以表现出基础构建单元所具有的特性,多样化的金属卤化物结构使其具有丰富的光电特性,典型的光谱特征是具有大的斯托克斯位移。有关其发光机制,最受认可的模型是激子的自俘获,也就是 STEs 发光。这是因为,在金属卤化物材料中,局域自陷激发态的形成与其结构维度密切相关,而降低维度会使激子的自陷更加容易<sup>[37-39]</sup>。因此,具有最强约束的 0D 体系被合理地认为有利于形成自陷激

发态。

这里,我们首先介绍经典的 STEs 模型。在典型的 2D 金属卤化物体系中,研究者对 STEs 发射模型进行了深入的研究,该模型几乎完美地阐述了 2D 金属卤化物的典型发射特性,包括宽带发射和大斯托克斯位移等<sup>[39]</sup>。STEs 的形成描述如下:光激发的电子与空穴形成束缚的电子-空穴对,称为激子或自由激子 (FEs); 然后与无机晶格振动(即声子) 偶联,形成耦合激子-声子对。为了简化这一概念,可以将激子-声子耦合看成是包覆着声子的激子。激子-声子相互作用程度越大,激子的运动越慢(与较高密度的声子相关联)。而对于足够强的激子-声子相互作用,激子的运动在晶格点被打断,导致它们自陷,形成所谓的 STEs。值得注意的是,虽然 STEs 和缺陷发光都源于晶格缺陷,但由于缺陷的来源不同,STEs 发射与固有缺陷诱导的发射有本质上的区别。简单来说,STEs 的基态保持完整的晶格,电子和声子之间强烈的耦合导致激发态晶格的瞬态畸变,进一步俘获光生电子,即晶格自陷。相比之下,缺陷发光的化合物的晶格具有内在的缺陷,因此激子很容易被这些低能量的固有缺陷态捕获,而发光强度与缺陷的数量密切相关。STEs 发射的另一个显著特性是发射光谱具有大的半峰宽,这是由 STEs 激发态的强结构畸变导致的。Lindenberg 课题组提出 STEs 是由多个具有不同自陷深度的 STEs 态组成<sup>[40]</sup>,此后,具有大半峰宽的多 STEs 模型在 2D 和 0D 系统中得到了进一步的研究<sup>[32,41]</sup>。半峰宽 (FWHM) 可以用如下方程来描述<sup>[32]</sup>:

$$FWHM = 2.36\sqrt{S}\hbar\nu_{\text{phonon}}\sqrt{\coth\frac{\hbar\nu_{\text{phonon}}}{2k_B T}}, \quad (1)$$

$S$  为电子-声子耦合参数, $\hbar$  为普朗克常数, $\nu$  为声子频率, $k_B$  为波尔兹曼常数, $T$  是温度。通过拟合与温度有关的参数,可以得出  $S$  与半峰宽成正比。然而, $S$  值过大会增加非辐射复合的概率。因此,调控  $S$  值在一个合适的范围,对实现高效的 STEs 发射非常重要。

虽然经典的 STEs 模型能够完美地解释 2D 金属卤化物体系中的光谱特性,但其并不能完美地用于解释我们在 0D 金属卤化物体系中观察到的光学现象。例如,相对较小的半峰宽和长的磷光寿命,经典 STEs 发射的寿命为几到几十个纳

秒,而一些 0D 金属卤化物的寿命长达几到十几个、甚至几十个微妙<sup>[33,42-43]</sup>。因此,目前 0D 金属卤化物体系的发光机理还存在多种描述。其一是将卤化物配体场中的中心金属离子当作孤立的离子来处理,金属卤化物多面体的发光归于中心金属离子单线态和三线态的激子跃迁,该理论描述来自于简单的双电子 Seitz 模型,该模型早期就被广泛用于解释二元碱金属卤化物以及各种各样的氧化物和卤化物基质中  $ns^2$  掺杂离子的光学性质<sup>[34]</sup>。

图 1(a) 为  $ns^2$  金属离子的能级图,在该模型中,具有  $ns^2$  构型的自由离子具有单线态电子基态,用原子项符号  $^1S_0$  表示。由于库仑 (F) 和交换 (G) 相互作用,  $nsnp$  激发态分裂成  $^1P$  (单线态) 和  $^3P$  (三线态)。随后,通过自旋-轨道耦合 (SOC) 相互作用,  $^3P$  态被分裂为非简并的  $^3P_2$ 、 $^3P_1$  和  $^3P_0$  态。然而,在配位卤化物的不同配体场中,能态会发生不均匀的转变,因此,金属卤化物的激子跃迁过程与自由离子并不完全相同。

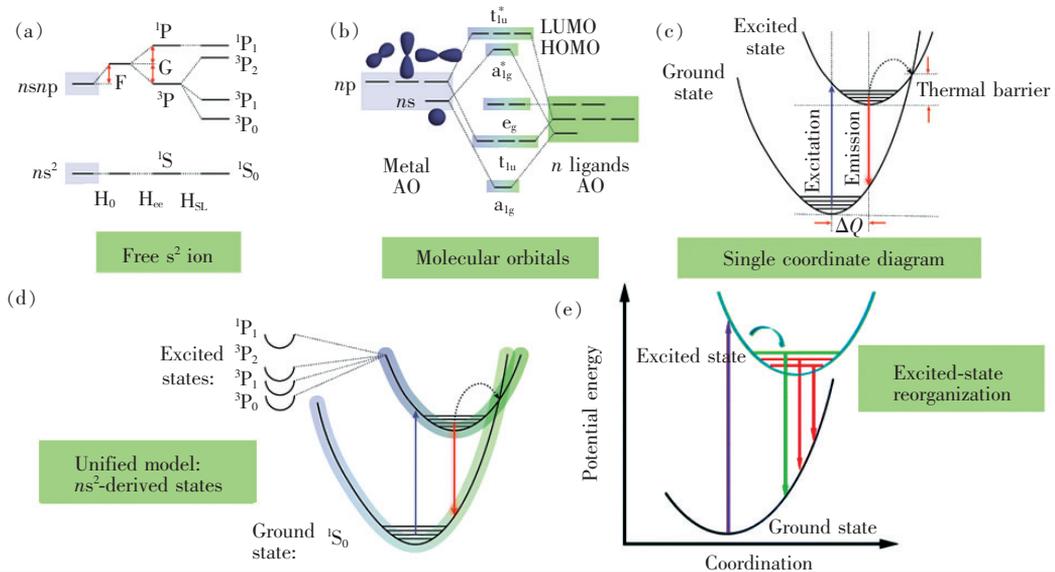


图 1 (a)  $ns^2$  离子的能级图; (b) 金属-卤化物分子轨道能带图; (c)  $ns^2$  离子组成的 0D 金属卤化物中简化的 STE 模型的位型坐标图; (d)  $ns^2$  离子组成的 0D 金属卤化物发光机理的统一位型坐标图, 其中基态和激发态的描述使用它们的原子特征<sup>[34]</sup>; (e) 激发态结构重组机理示意图, 直线箭头和曲线箭头代表光学和弛豫跃迁<sup>[18]</sup>。

Fig. 1 (a) Energy band diagram associated with the free  $ns^2$  ion. (b) Energy band diagram of the metal-halide molecular orbitals. (c) Configurational coordinate diagram of the simplified STE model in 0D  $5s^2$  metal halides. (d) Unified configuration coordinate of the luminescence mechanism of 0D metal halides composed of  $ns^2$  metal ions, in which the ground and excited states are described using their atomic character<sup>[34]</sup>. (e) Mechanism diagram of excited state structural reorganization; the straight and curved arrows represent optical and relaxation transitions<sup>[18]</sup>.

最近, Kovalenko 等提出分子轨道 (MO) 理论 (图 1(b)), 并用于解释 0D 金属卤化物中独立金属卤化物多面体单元的激子跃迁行为<sup>[34]</sup>。考虑到 MO 理论主要关注于自由离子在配体场中的简并性, Seitz 模型关注于自由离子电子态的性质, 而声子辅助的 STEs 模型关注的是声子-激子相互作用 (图 1(c)), 为了合理地解释在 0D 材料中所观察到的光学现象, Kovalenko 等将这三个理论结合, 并提出统一模型, 如图 1(d) 所示。它是基于描述 STEs 单一构型的坐标模型, 其中激发态可以分解为几个非简并态, 每个非简并态反映了贡献原子状态的性质。这些状态的分裂和简并随配位

几何的变化而变化, 因此统一的理论模型能够灵活地用来描述在 0D 体系中观测到的光学特征。0D 金属卤化物的发光机理还存在另外一种描述: “激发态结构重组”<sup>[18]</sup>。在吸收光子后, 金属卤化物被激发到高能激发态, 这些激发态经过超快的激发态结构重组到低能量激发态, 以产生强斯托克斯位移宽带发射, 其寿命为微妙。当然, 实质上无论是“STEs 发射”还是“激发态结构重组”它们的实质是一样的。在经典的固态理论中, 我们称这种大斯托克斯位移的发射来自于“激子自陷”, 而在分子光物理学中称这种大斯托克斯位移的发射来自于“激发态结构重组”。上面提到

0D 材料的发光可以认为是来自单个的金属卤化物多面体,光谱典型的特征是具有大的斯托克斯位移。因此,0D 金属卤化物使我们能够将经典的固态理论“激子自陷”与分子光物理术语“激发态结构重组”联系起来,即金属卤化物的多面体单元可以被认为是“单独的晶格点”或者“分子物种”。总的来说,0D 金属卤化物体系中发光理论的完善极大地促进了我们对 0D 金属卤化物体系的理解,为进一步建立其结构与性能的关系奠定了理论基础。

## 2.2 掺杂离子发光与其他

除了 STEs 发光外,部分 0D 金属卤化物的发光来自于中心金属离子或者缺陷等。离子发光主要为  $Mn^{2+}$  基金属卤化物,它们的发光来自于  $Mn^{2+}$  离子的 d-d 跃迁。通常 0D  $Mn^{2+}$  基金属卤化物呈现出绿光发射<sup>[35]</sup>,图 2 描述了典型四面体配位环境中  $Mn^{2+}$  离子的能态分裂和光跃迁行为。最近,Kovalenko 课题组详细讨论了四配位环境中  $Mn^{2+}$  离子发光的影响因素<sup>[16]</sup>,包括有机阳离子和卤化物类型对 PLQY 和荧光寿命的影响。最后,提出有机分子中额外的卤化物原子可以缩短荧光寿命,晶体场强度和电子云的重排对光谱的展宽和位移有着深刻的影响,弱的晶体场和小的  $Mn^{2+}$  离子和配体成型的共价键会导致弱的  $Mn^{2+}$  发射。目前报道的缺陷发光的 0D 金属卤化物相对较少,典型的如我们课题组报道的  $(C_9NH_{20})_6Pb_3Br_{12}$  化合物<sup>[44]</sup>,该化合物中的铅卤八面体以三聚体的形成存在,化合物呈现出宽带绿色发射,发射峰位于 522 nm 处,半峰宽为 134 nm,理论计算和光谱研究表明该发射来自于  $V_{Pb}-2V_{Br}$  空位。通常,结构上的任何不完美都会造成晶格缺陷,引入额外的能级,电子或空穴弛豫到缺陷能级,进行复合发光。此外,还存在一些 0D 金属卤化物的发光由 STEs 发射和有机部分的光发射组成。例如,Luo 课题组报道的  $[(N-AEPz)-ZnCl_4]Cl$  化合物以及 Saporov 课题组报道的  $(R)ZnBr_3(DMSO)$  等一系列化合物<sup>[45-46]</sup>。该类化合物典型的光谱特点是具有大的半峰宽,结合 STEs 发光和有机分子的发光,可以实现超宽带发射,从而作为优秀的单一基质白光发射候选材料。值得注意的是,在一些特殊的 0D 杂化 Cu 基金属卤化物中,我们通常将其发光归因于 Cu 团簇<sup>[47]</sup>,然而目前 0D 杂化 Cu 基金属卤化物的报道相对

较少,大多数为一维(1D)或者二维(2D)电子结构的 Cu 基化合物<sup>[48-49]</sup>。

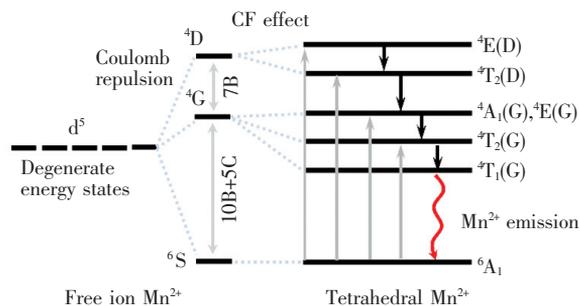


图 2 四面体配位环境中  $Mn^{2+}$  离子的能态分裂和光跃迁  
Fig. 2 Energy states splitting and optical transitions in tetrahedrally coordinated  $Mn^{2+}$  ion

总的来说,0D 金属卤化物因其结构种类繁多,发光类型也呈现出多样性(可能还存在其他的发光类型,不在本文讨论范围之内),深入分析其发光机理可以帮助我们更好地构建结构与性能的关系,设计出高效、稳定、多功能的 0D 金属卤化物,拓展其在光电领域的广泛应用。

## 3 不同构型 0D 金属卤化物的光致发光

如前所述,源于中心金属离子与卤素形成的卤化物多面体构型种类丰富,0D 金属卤化物展现出多样化的晶体结构和发光特性<sup>[34]</sup>。

图 3 列举了一些 0D 金属卤化物中不同金属卤化物多面体单元的构型示意图,包括单个金属卤化物多面体构型、团簇和聚集体。常见的单一金属卤化物多面体构型包括三角锥体构型、正四面体构型、双楔构型、金字塔构型和八面体构型。此外,还存在其他连接形式的聚集体,例如,通过共顶点、共面等形成的多面体二聚体、三聚体、四聚体等,这里并未列出。如下所述,因聚集体的光学性质也没有得到深入的研究,因此,本文主要介绍具有独立金属卤化物多面体构型(其中,团簇也作为独立存在的卤化物多面体)的 0D 金属卤化物。

### 3.1 三角锥体构型

典型的三角锥体构型的 0D 金属卤化物为单斜晶系的  $CsSnCl_3$ ,空间群为  $P21/n$ 。 $Sn^{2+}$  离子与  $Cl^-$  离子形成  $SnCl_3^-$  三面体, $CsSnCl_3$  在室温下能够稳定存在,然而,目前尚未报道其发光性质<sup>[20]</sup>。室温下非稳定相的  $CsSnCl_3$  为典型的钙钛矿结构<sup>[50]</sup>,

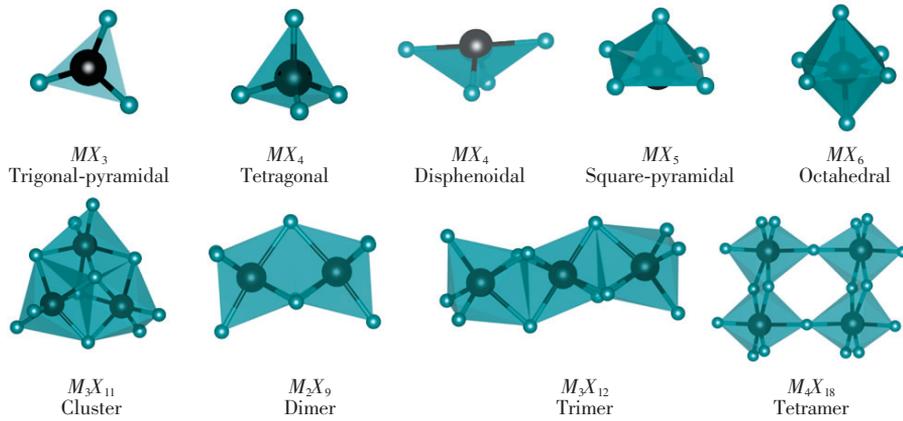


图 3 0D 金属卤化物中不同金属卤化物多面体构型示意图(墨绿色( $X$ ): 卤素离子; 黑色( $M$ ): 中心金属离子)

Fig. 3 Schematic diagrams of different metal halide polyhedron configurations in 0D metal halides (dark green ( $X$ ): halogen ions; black ( $M$ ): center metal ions)

空间群为  $Pm-3m$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子形成典型的  $\text{SnCl}_6^{4-}$  八面体, 该结构在室温下不稳定的主要原因有两点: (1)  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  离子半径之间的不平衡, 根据离子半径计算的  $t = 0.87$ , 无论是比  $\text{Cs}^+$  大的阳离子, 还是比  $\text{Sn}^{2+}$  小的阳离子, 都能将  $t$  增加到 0.90, 这是立方钙钛矿结构的下限; (2)  $5s^2$  孤对电子的  $\text{Sn}^{2+}$  具有立体化学活性, 尤其是在与轻阴离子配位的情况下, 使得  $\text{Sn}^{2+}$  中心不再是钙钛矿的构建单元 ( $\text{SnCl}_6^{4-}$ ), 而是采用了三角金字塔的几何结构 ( $\text{SnCl}_3^-$ ). 因此, 人们广泛研究了在室温下不稳定的钙钛矿相  $\text{CsSnCl}_3$ , 包括控

制外在的温度、压力以及离子掺杂等<sup>[40-42]</sup>。有趣的是,  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{In}^{3+}$  离子掺杂既可以在室温下稳定  $\text{CsSnCl}_3$  的钙钛矿相, 还可以产生额外的发光特性<sup>[20]</sup>。图 4 (a) 为  $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Cl}_3$  (CTMC) 和  $\text{CsSn}_{0.9}\text{In}_{0.067}\text{Cl}_3$  (CTIC) 的漫反射和发射光谱。CTMC 和 CTIC 呈亮黄色, 在 450 nm 处有陡峭的吸收边缘, 发射峰分别位于 645 nm 和 484 nm 处, 其发光强度明显强于  $\text{CsSnCl}_3$ 。如图 4(b) 所示, CTIC 的发光来自于  $\text{In}^{3+}$  离子掺杂导致的 STEs, 而 CTMC 发光来自于  $\text{Mn}^{2+}$  离子的特征发射。

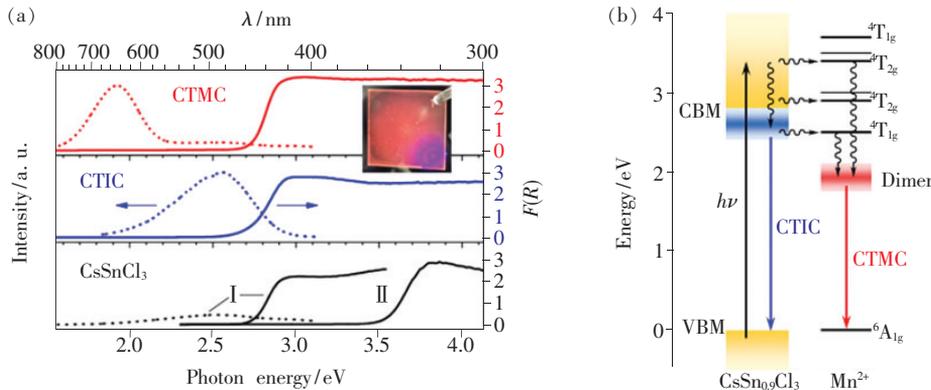


图 4 (a)  $\text{CsSnCl}_3$ 、CTMC 和 CTIC 的漫反射和发射光谱; (b) CTMC 和 CTIC 的能级示意图<sup>[20]</sup>。

Fig. 4 (a) Diffuse reflectance and photoluminescence (PL) spectra of powdered CTMC (red), CTIC (blue) and  $\text{CsSnCl}_3$ . (b) Proposed energy-level diagram for the PL of CTMC and CTIC<sup>[20]</sup>.

### 3.2 四面体构型

四面体构型的 0D 金属卤化物主要包括两类: 正四面体构型 (Tetragonal) 与双楔构型 (Disphenoidal), 在这里我们分开讨论。

#### 3.2.1 正四面体构型

典型的正四面体构型的 0D 金属卤化物为

$\text{Zn}^{2+}$  基和  $\text{Mn}^{2+}$  基 0D 金属卤化物<sup>[6-7,21,33,51-53]</sup>。然而, 由于  $\text{ZnX}_4^{2-}$  为宽带隙的非光学活性基团, 由  $\text{ZnX}_4^{2-}$  四面体单元构成的 0D 金属卤化物基本不发光或者呈现出非常微弱的光致发光。有趣的是, Ma 课题组发现, 在由  $\text{TPP}^+$  (四苯基膦) 阳离子与低带隙发射的金属卤化物多面体 ( $\text{SbCl}_5^{2-}$ ,

$\text{MnCl}_4^{2-}$ ) 构成的化合物中,  $\text{TPP}^+$  阳离子的余辉性质被延缓<sup>[51]</sup>, 而在  $\text{ZnX}_4^{2-}$  体系中明显地被增强。图 5(a) 为  $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 、 $\text{TPPMnCl}_4$ 、 $\text{TPP}\text{Cl}$ 、 $\text{TPP}_2\text{ZnCl}_4$  和  $\text{TPP}_2\text{ZnBr}_4$  晶体在 320 nm 紫外光激发下以及关掉光源后的荧光照片, 可以明显地看出  $\text{TPP}_2\text{ZnCl}_4$  体

系较长的余辉寿命。结构和光物理研究表明, 增强的余辉归因于  $\text{TPP}_2\text{ZnCl}_4$  中强  $\text{TPP}^+$  阳离子的 p-p 堆积以及  $\text{TPP}^+$  阳离子之间的分子间电子耦合。因此与有机阳离子相比, 有机无机杂化的金属卤化物杂化物有可能表现出有机阳离子的隐藏性质。

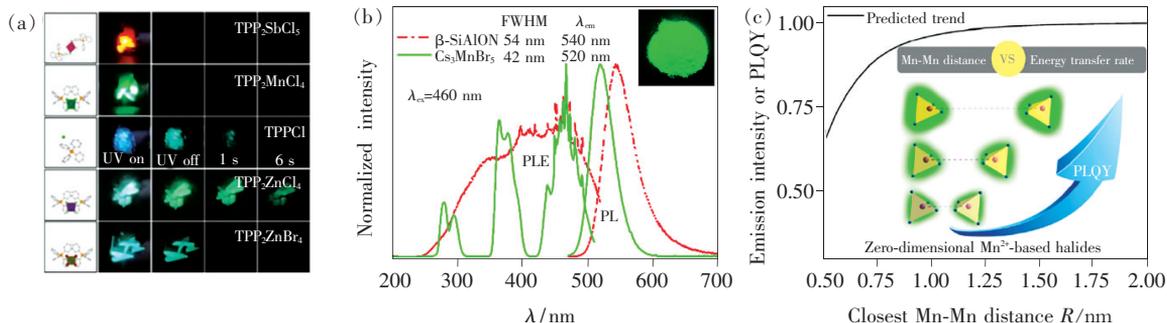


图 5 (a)  $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ 、 $\text{TPPMnCl}_4$ 、 $\text{TPP}\text{Cl}$ 、 $\text{TPP}_2\text{ZnCl}_4$  和  $\text{TPP}_2\text{ZnBr}_4$  单晶在 320 nm 紫外光激发下以及关掉光源后的荧光照片<sup>[51]</sup>; (b)  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  (绿色实线) 和  $\beta\text{-SiAlON}$  (红色虚线) 的激发和发射光谱<sup>[7]</sup>; (c) 预测的  $\text{Mn}^{2+}$  的发射强度与  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物中最近的 Mn-Mn 距离的相关性<sup>[21]</sup>。

Fig. 5 (a) Images of  $\text{TPP}_2\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TPPMnCl}_4$ ,  $\text{TPP}\text{Cl}$ ,  $\text{TPP}_2\text{ZnCl}_4$  and  $\text{TPP}_2\text{ZnBr}_4$  single crystals under UV light (320 nm) and after the UV light was turned off<sup>[51]</sup>. (b) PL and PL excitation (PLE) spectra of  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  (green solid line) and  $\beta\text{-SiAlON}$  (red dotted line)<sup>[7]</sup>. (c) Predicted dependences of the emission intensity of  $\text{Mn}^{2+}$  on the closest Mn-Mn distance in 0D  $\text{Mn}^{2+}$ -based metal halides<sup>[21]</sup>.

然而, 有机无机杂化金属卤化物的光学性质以有机阳离子为主的目前还有待进一步的研究。此外, 其他的由  $\text{ZnX}_4^{2-}$  四面体单元构成的 0D 金属卤化物的光致发光通常来自于掺杂离子, 典型的掺杂离子为  $\text{Mn}^{2+}$  离子<sup>[7,21]</sup>。相比于非光学活性基团的  $\text{ZnX}_4^{2-}$  四面体,  $\text{MnX}_4^{2-}$  四面体为光学活性基团, 尤其构成的  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物通常具有高的 PLQY。我们课题组报道了全无机  $\text{Mn}^{2+}$  基 0D 金属卤化物  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$ <sup>[7]</sup>。如图 5(b) 所示, 在 460 nm 激发下,  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  呈现出明亮的绿色, 发射峰位于 520 nm 处, 半峰宽为 42 nm, PLQY 为 49%。然而, 全无机体系 0D  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物相对较少, 由于有机阳离子的多样性, 有机无机杂化的 0D  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物种类异常丰富。我们课题组最近报道了 Zn/Mn 金属卤化物固溶体  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Br}_4$ , 并提出了 Mn-Mn 距离与 PLQY 之间的正相关比例关系<sup>[21]</sup>。如图 5(c) 所示, Mn-Mn 距离越大,  $\text{Mn}^{2+}$  离子的 PLQY 越高。该工作首次在  $\text{Mn}^{2+}$  基 0D 金属卤化物中建立起了结构与性能的密切联系, 为探索新型 0D 金属卤化物提供了潜在的借鉴。此后, 我们这一结论也在最近的一些工作中得到了验证<sup>[16,52]</sup>。

最近,  $\text{Cu}^+$  基 0D 金属卤化物因其高发光效率和环境稳定性也得到了广泛的研究。Hosono 课题组采用简单的溶液法合成了  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  单晶, 该单晶在近紫外光激发下, 呈现出高效的蓝光发射<sup>[22]</sup>。随后, Saparov 课题组采用无溶剂机械化学合成方法成功制备了发射可调的  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 5$ )<sup>[12]</sup>。通过用 I 取代 Br, 发射峰从 456 nm 蓝移到 443 nm,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  的 PLQY 同样高达 98.7%。Zhang 课题组报道了一系列  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 纳米晶<sup>[23]</sup>, 图 6(a)、(b) 为该系列纳米晶的荧光照片和发射光谱, 他们认为其发光是由于激发态下结构的畸变降低了金属卤化物多面体的对称性而导致的 STEs 发射。Halpert 课题组也报道了  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  ( $X = \text{I}, \text{Br}/\text{I}, \text{Br}, \text{Br}/\text{Cl}, \text{Cl}$ ) 纳米晶<sup>[54]</sup>。该系列纳米晶可以稳定地分散, 并且能够将它们喷墨打印成任意模式, 表明  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  纳米晶在未来显示或照明领域有很大的应用潜力。此外,  $\text{Cu}^+$  离子与卤素离子形成典型的四配位多面体, 适合作为  $\text{Mn}^{2+}$  离子的载体, 通过  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂, 进而对  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  光谱进行调控。Du 等通过固相法合成了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ <sup>[55]</sup>。在 378 nm 的紫外光激发下, 呈现出异常明亮的黄

光发射,其发光机制源于  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  自旋禁阻跃迁。此外,有机无机杂化的 Cu 基团簇也呈现出优异的光学特性,如 Zhang 课题组报道了无有机配体的碘化亚铜三核团簇  $(\text{Bu}_2\text{DABCO})_{1.5}\text{-Cu}_3\text{I}_6$ ,该化合物呈现出可逆的温度依赖相转变,并且具有显著的热致变色发光<sup>[47]</sup>。强烈的热致

变色发光和在多种有机溶剂中良好的溶解性表明该化合物可以通过简单的自旋涂覆方法制备热致变色发光器件,同样在光电领域具有潜在的应用价值。同时,该 Cu 基团簇的发现为设计无有机配体甚至缺乏有机配体的多核碘化亚铜团簇化合物开辟了一条新的途径。

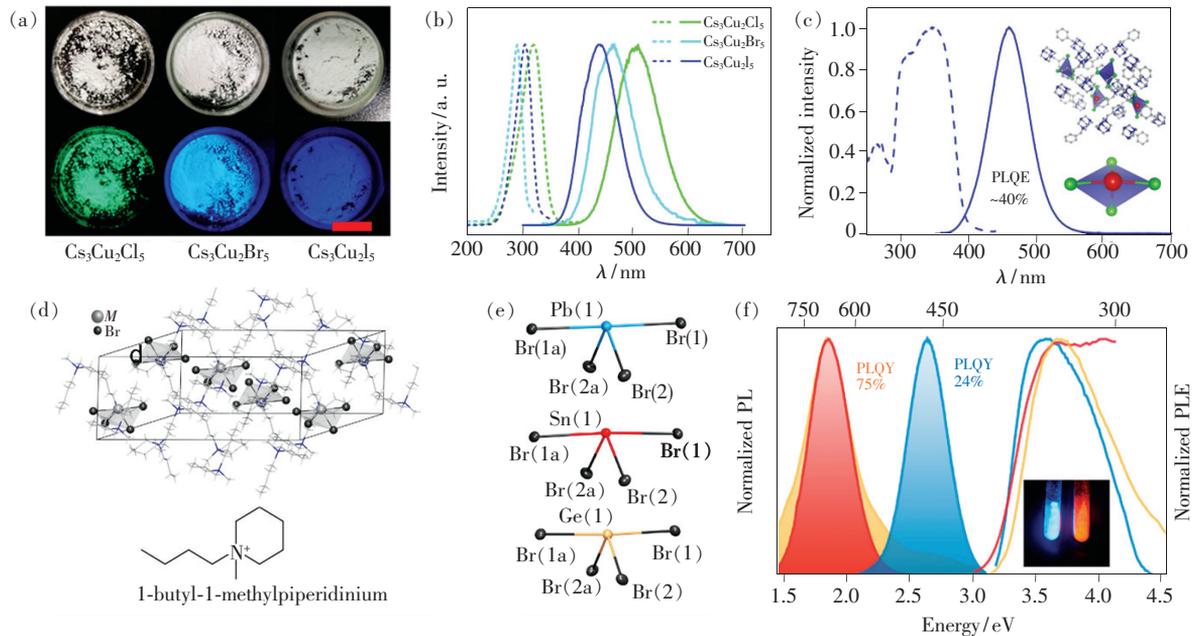


图 6 (a)  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  在可见光和紫外光下的荧光照片; (b)  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  的激发和发射光谱<sup>[23]</sup>; (c)  $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4)_2\text{PbBr}_4$  的激发和发射光谱<sup>[56]</sup>; (d)  $\text{Bmpip}_2\text{MBr}_4$  的晶体结构图; (e)  $\text{PbBr}_4^{2-}$ 、 $\text{SnBr}_4^{2-}$  和  $\text{GeBr}_4^{2-}$  的配位模型; (f)  $\text{Bmpip}_2\text{PbBr}_4$  (蓝色)、 $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$  (红色) 和  $\text{Bmpip}_2\text{GeBr}_4$  (黄色) 的激发和发射光谱<sup>[24]</sup>。

Fig. 6 (a) Images of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$  under ambient light (top) and ultraviolet light irradiation at 254 nm (bottom). (b) PL and PLE spectra of  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ <sup>[23]</sup>. (c) PL and PLE spectra of and  $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4)_2\text{PbBr}_4$ <sup>[56]</sup>. (d) Crystal structure of  $\text{Bmpip}_2\text{MBr}_4$ . (e) Disphenoidal coordinations of Pb, Sn and Ge. (f) PL and PLE spectra of  $\text{Bmpip}_2\text{PbBr}_4$  (blue),  $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$  (red), and  $\text{Bmpip}_2\text{GeBr}_4$  (yellow)<sup>[24]</sup>.

### 3.2.2 双楔构型

具有  $5s^2$  孤对电子的金属离子,如  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等,具有高的立体化学活性,在与阴离子配位时,会使得中心金属离子不再是单一的钙钛矿构建单元(八面体单元),而是会形成多种几何构型,例如三角锥体构形、双楔构型、金字塔构型及八面体构型。Ma 课题组报道了双楔构型的 0D 金属卤化物  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$ <sup>[17]</sup>。其中  $\text{SnBr}_4^{2-}$  并非典型的正四面体,而是以罕见的跷跷板结构(双楔构型)存在,被有机阳离子  $(\text{C}_9\text{NH}_{20}^+)$  包围形成一个典型的 0D 结构。在紫外光激发下,  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{SnBr}_4$  呈现出大的斯托克位移宽带深红色发射(695 nm),半峰宽为 146 nm, PLQY 约为 46%, 斯托克斯位移为 332 nm (1.63 eV)。这种材料独特的光

物理性质是由于  $\text{SnBr}_4^{2-}$  的激发态结构变形所致,即  $\text{SnBr}_4^{2-}$  多面体从基态的一个跷跷板结构转变为激发态的扁平四面体结构。他们还报道了双楔构型的  $\text{Pb}^{2+}$  基金属卤化物  $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4)_2\text{PbBr}_4$ <sup>[56]</sup>。如图 6(c) 所示,在紫外光激发下,呈现出明亮的蓝光发射,发射峰位于 460 nm,半峰宽为 66 nm,斯托克斯位移为 111 nm, PLQY 为 40%。单晶结构分析表明,单个的  $\text{PbBr}_4^{2-}$  四面体呈现跷跷板结构,而四面体之间被大型有机阳离子  $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_4^+)$  隔离。此外, Kovalenko 课题组也报道了一系列双楔构型的金属卤化物  $(\text{bmpip})_2\text{MBr}_4$  ( $M = \text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )<sup>[24]</sup>, 图 6(d) 为该化合物的结构示意图,  $\text{MBr}_4^{2-}$  四面体被大型有机阳离子完全隔离。由于中心金属离子之间的差异,其与卤素形成的

键长和键角具有明显的差异(图 6(e)),因此 3 个化合物呈现的光致发光也不同(图 6(f))。此外,由于  $\text{Sn}^{2+}$  离子的高化学活性, $\text{Sn}^{2+}$  基化合物具有高 PLQY(75%), $\text{Pb}^{2+}$  基化合物的 PLQY 为 24%,而  $\text{Ge}^{2+}$  基化合物的 PLQY 最低( $<1\%$ )。研究还发现, $\text{Sn}^{2+}$  基化合物在 X 射线照射下,呈现出明亮的辐射发光,表明其在 X 射线成像领域具有潜在的应用前景。

### 3.3 金字塔构型

金字塔构型的 0D 金属卤化物主要是以杂化  $\text{Sb}^{3+}$  基卤化物为主<sup>[9,57-59]</sup>,如最近报道的  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$ <sup>[9]</sup>。图 7 为  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  的激发和发射光谱以及在可见光和紫外光下的荧光照片。在低能激发下(激发波长为 360 nm),两个化合物都呈现出单峰发射(宽带橙红色发光),PLQY 分别为 86% 和 98%。而在高能激发下(激发波长为 300 nm),两个化合物都呈现出双带发射, $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  化合物更为明显,额外的发射峰位于蓝光区域。实验和理论计算结合表明,双带发射来自于无机  $[\text{SbCl}_5]^{2-}$  多面体中的单重态(弱的高能带发射)和三重态(强的高能带

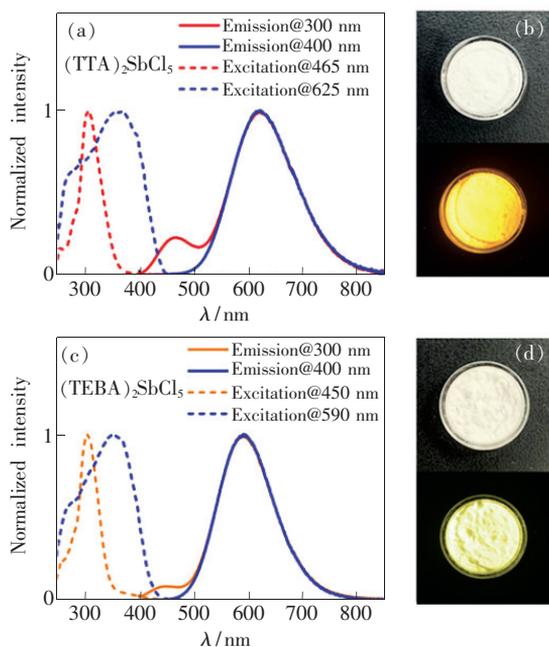


图 7  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (a) 和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (c) 的激发和发射光谱;  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (b) 和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (d) 化合物在可见光和紫外光下的荧光照片<sup>[9]</sup>。

Fig. 7 PL and PLE spectra of  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (a) and  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (c). Photographs of  $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  (b) and  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  (d) powders under daylight (up) and 365 nm UV light (down)<sup>[9]</sup>.

发射)自陷激子的辐射重组。此外, $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  化合物表现出良好的湿度稳定性和热稳定性,在空气环境中存放了 110 d 而结构未发生改变。100 °C 时, $(\text{TTA})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{TEBA})_2\text{SbCl}_5$  的发光强度还维持初始强度的 80% 和 92%。高 PLQY、良好的稳定性以及双发射使其在固态照明领域展现出一定的应用潜力。Ma 课题组也报道了一系列的杂化  $\text{Sb}^{3+}$  基 0D 卤化物,如  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{SbCl}_5$  和  $(\text{PPN})_2\text{SbCl}_5$ , 同样展现出优异的光学特性<sup>[59-60]</sup>。

### 3.4 八面体构型

八面体构型的 0D 金属卤化物是目前报道最多的,主要是其中心金属离子与卤素形成的卤化物多面体单元的种类繁多,包括  $\text{PbX}_6^{4-}$ 、 $\text{SnX}_6^{4-}$ 、 $\text{InX}_6^{3-}$ 、 $\text{BiCl}_6^{3-}$ 、 $\text{SnX}_6^{2-}$  等<sup>[14,61-63]</sup>。典型的具有八面体构型的 0D 金属卤化物是全无机  $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[19]</sup>。Zhong 课题组通过 HBr 辅助的缓慢冷却方法制备了厘米级尺寸的  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  晶体<sup>[64]</sup>,该晶体呈现出明亮的绿色发射,PLQY 高达 97%。该课题组详细地研究了  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  晶体的演变过程,由于初始  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  晶体的非化学计量比导致了  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  晶体中  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶的形成。将  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  绿色晶体和  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉与蓝光 LED 芯片封装,得到的 LED 器件具有高发光效率和宽色域范围,在 LED 背光源显示领域体现出潜在的应用。然而, $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  体系的发光来源还存在一定的争议,且  $\text{Pb}^{2+}$  的毒性使其发展受到了进一步的限制。为了解决毒性问题,研究者们用  $\text{Sn}^{2+}$  离子替代  $\text{Cs}_4\text{PbX}_6$  中的  $\text{Pb}^{2+}$  离子得到了  $\text{Cs}_4\text{SnX}_6$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) 系列卤化物。图 8(a) 为  $\text{Cs}_{4-x}\text{A}_x\text{Sn}(\text{Br}, \text{I})_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 在 365 nm 激发下的荧光照片,通过调整碱金属和卤素离子的种类可以得到一系列光色可调的 0D 金属卤化物<sup>[65]</sup>。 $\text{Cs}_2\text{InX}_5$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 体系是具有八面体构型的典型  $\text{In}^{3+}$  基金属卤化物,图 8(b) 为  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在可见光和紫外光照射下的荧光照片。在紫外光激发下呈现出明亮的深红色发射(695 nm),其深红色发射归因于激发态结构畸变引起的 STEs 发射<sup>[11]</sup>。值得注意的是, $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  本身不发光,而  $\text{Sb}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  呈现出明亮的黄光发射<sup>[32]</sup>。如图 8(c) 所示,在 340 nm 激发下,发射峰位于 580 nm 处,PLQY 高达 95%。

目前报道的六配位的  $\text{Sb}^{3+}$  基卤化物相对较少,如 Kovalenko 课题组报道的  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  化合物<sup>[66]</sup>。该化合物晶体结构包含两种金属卤化物多面体构型,分别是孤立的  $\text{SbCl}_6^{3-}$  和边共享的  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}^{4-}$  二聚体。在紫外激发下呈现出绿色发射,发射峰位于 560 nm 处。然而,这种化合物在室温下具有极低的发光效率(PLQY  $(3.8 \pm 0.2)\%$ ),但在低温下具有高发光效率(PLQY 为 99.4%, 77 K)。此外, $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  的寿命对温度具有强烈的依赖性,表明其可以作为一种潜在的测温材料。值得注意的是,由于  $\text{Bi}^{3+}$  离子活性较差,通常  $\text{Bi}^{3+}$  基 OD 金属卤化物具有低发光效率,如  $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{MA}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) 体系<sup>[67-68]</sup>, 但该体系具有强的 X 射线吸收,在光电探测领域具有潜在的应用。除了上述介绍的典型的全无机体系外,研究者还报道了大量具有八面体构型的 OD 杂化金属卤化物体系<sup>[69-71]</sup>。例如 Chen 课题组报道的  $(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_{11}\text{O})_2\text{PbBr}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

体系<sup>[70]</sup>,通过改变局部氢键的连接方式实现了从 1D 到 0D 的结构相转变,进而实现高效的单一基质白光发射。Lei 课题组报道了 OD 金属卤化物  $(\text{BAPrEDA})\text{PbCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>[71]</sup>。有趣的是,该化合物呈现出不寻常的蓝紫色发光,且具有非常小的斯托克斯位移。该工作首次实现了 OD 金属内在的蓝紫光发射,提供了一种新型紫色下转换发光材料。我们课题组也报道了八面体构型的 Sn 基卤化物  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{SnBr}_6$ <sup>[62]</sup>。该结构中,  $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{Br}^-$  形成典型的  $[\text{SnBr}_6]^{4-}$  八面体,然后与间苯二甲胺阳离子共结晶形成典型的 OD 结构。在紫外光激发下,该化合物呈现出绿色发射(507 nm)。值得注意的是,与目前报道的 OD 杂化金属卤化物相比,该化合物的发射光谱具有相对较窄的半峰宽和较小的斯托克斯位移。实验和理论计算结合表明,相对较小的半峰宽和斯托克斯位移是由于小的激发态结构畸变以及该化合物中有机

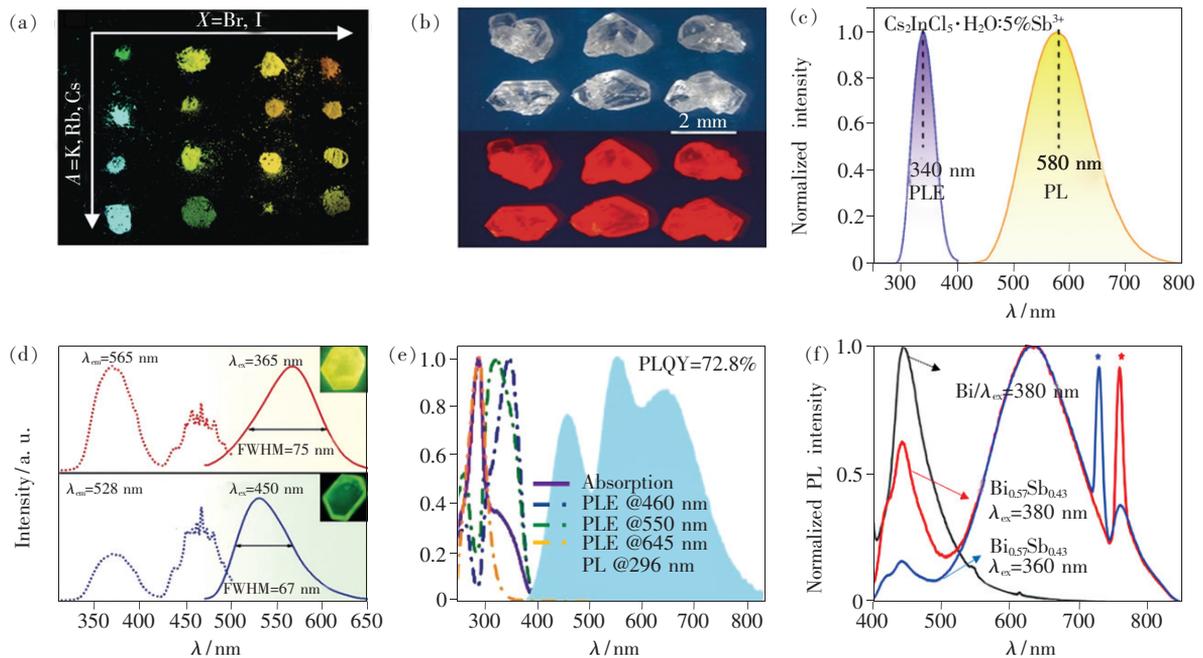


图 8 (a)  $\text{Cs}_{4-x}\text{A}_x\text{Sn}(\text{Br}, \text{I})_6$  粉末在 365 nm 激发下的荧光照片<sup>[65]</sup>; (b)  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  单晶在可见光(上)和紫外光(下)激发下的荧光照片<sup>[11]</sup>; (c)  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}: 5\% \text{Sb}^{3+}$  单晶的激发和发射光谱<sup>[32]</sup>; (d)  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}](\text{MnBr}_4)_2$  的激发和发射光谱<sup>[29]</sup>; (e)  $(\text{HMTA})_4\text{PbMn}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{Br}_8$  的吸收、激发和发射光谱<sup>[28]</sup>; (f) 室温下  $(\text{C}_8\text{NH}_{12})_4\text{BiBr}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{C}_8\text{NH}_{12})_4\text{Bi}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}\text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的荧光光谱<sup>[72]</sup>。

Fig. 8 (a) Image of  $\text{Cs}_{4-x}\text{A}_x\text{Sn}(\text{Br}, \text{I})_6$  powders under 365 nm UV light<sup>[65]</sup>. (b) Images of  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  single crystals under ambient light(top) and UV light(bottom) <sup>[11]</sup>. (c) PL and PLE spectra of as-prepared  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}: 5\% \text{Sb}^{3+}$  single crystals<sup>[32]</sup>. (d) PL and PLE spectra of  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_9[\text{Pb}_3\text{Br}_{11}](\text{MnBr}_4)_2$ <sup>[29]</sup>. (e) Absorption, PL and PLE spectra of  $(\text{HMTA})_4\text{PbMn}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{Br}_8$ <sup>[28]</sup>. (f) PL spectra of  $(\text{C}_8\text{NH}_{12})_4\text{BiBr}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (black line) and  $(\text{C}_8\text{NH}_{12})_4\text{Bi}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}\text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[72]</sup>.

表 1 部分具有八面体构型的 0D 全无机以及有机-无机杂化金属卤化物的主要发光性能参数

Tab. 1 Main luminescence performance parameters of the selected 0D all-inorganic and organic-inorganic hybrid metal halides with octahedral configuration

化合物名称	样品种类	发射峰位置/nm	机理	PLQY/ %	参考文献
Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub>	单晶	520	STEs	92	[64]
(C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>2</sub> PbBr <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	单晶	568	STEs	9.6	[70]
(C <sub>9</sub> NH <sub>20</sub> ) <sub>6</sub> Pb <sub>3</sub> Br <sub>12</sub>	单晶	522	缺陷(V <sub>Pb</sub> -2V <sub>Br</sub> 空位)	12	[44]
[BAPrEDA]PbCl <sub>6</sub> · (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	单晶	392	[PbCl <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> 三重态	21.3	[71]
(DETA)PbCl <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	单晶	415	STEs + 有机分子	36.8	[69]
Cs <sub>2</sub> InBr <sub>5</sub>	单晶	695	STEs	33	[11]
Cs <sub>2</sub> InCl <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O: Sb	单晶	580	STEs(Sb <sup>3+</sup> )	95.5	[32]
(C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Br <sub>10</sub>	单晶	670	STEs	3	[14]
(PMA) <sub>3</sub> InBr <sub>6</sub>	单晶	610	STEs	35	[57]
Cs <sub>4</sub> SnBr <sub>6</sub>	粉晶	540	STEs	15 ± 5	[65]
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	纳米晶	438	STEs	4.37	[31]
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> : Sb	纳米晶	615	STEs	8.25	[31]
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> : Te	粉晶	580	Te <sup>4+</sup> 离子	95.4	[4]
Cs <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub>	纳米晶	446	STEs	60.37	[26]
Cs <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub> : Te	粉晶	575	Te <sup>4+</sup> 离子	49	[5]
Cs <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> : Bi	粉晶	455	Bi <sup>3+</sup> 离子	78.9	[8]
(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> X) <sub>4</sub> SnBr <sub>6</sub>	单晶	570	STEs	95 ± 5	[18]
(C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> Cl) <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub>	单晶	450	STEs	8.1	[27]
(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>6</sub>	单晶	507	STEs	36 ± 4	[62]
(C <sub>8</sub> NH <sub>12</sub> ) <sub>4</sub> Bi <sub>0.57</sub> Sb <sub>0.43</sub> Br <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	单晶	450/640	FE(自由激子) + STEs	4.5	[72]
(PMA) <sub>3</sub> BiBr <sub>6</sub>	单晶	405/510	STEs	< 1%	[57]

分子的有序堆积提供的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用,提高了卤化物多面体的结构刚性。该工作建立了结构与性能的关系,为后续设计功能性的 0D 金属卤化物提供了潜在的借鉴。此外,由于八面体构型的 0D 金属卤化物种类较多,并未全部介绍,因此我们在表 1 列出了一些典型的八面体构型的 0D 金属卤化物,包括全无机体系、有机无机杂化体系,这些典型的化合物值得我们进一步研究其光物理特性。

### 3.5 混合金属卤化物多面体构型

在研究者相继报道了大量的单色发光 0D 金属卤化物后,一些多组分金属卤化物也逐渐进入人们的视野。这类材料在结构上具有混合金属卤化物多面体构型,在发光特性上往往呈现多色发光,并且依赖于激发波长、温度和压力等呈现出可调的光致发光<sup>[28-30,73]</sup>。例如,我们课题组最近报道的具有双发光中心的(C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>)<sub>9</sub>[Pb<sub>3</sub>Br<sub>11</sub>](MnBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,该材料的结构由[Pb<sub>3</sub>Br<sub>11</sub>]<sup>5-</sup>和[MnBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>卤化物多面体以及有

机阳离子 C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub><sup>+</sup> 交替排列组成<sup>[29]</sup>。图 8(d)为(C<sub>9</sub>NH<sub>20</sub>)<sub>9</sub>[Pb<sub>3</sub>Br<sub>11</sub>](MnBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的激发和发射光谱。在 365 nm 激发下,化合物呈现出黄光发射,发射峰位于 565 nm 处;而在 450 nm 激发下,呈现出绿光发射,发射峰位于 528 nm 处,分别归因于自陷激子发射和 Mn<sup>2+</sup> 发射。此外,因其良好的抗湿性和热稳定性,在背光源显示领域具有潜在的应用价值。Ma 课题组最近还设计合成了一种具有三发光中心的(HMTA)<sub>4</sub>PbMn<sub>0.69</sub>Sn<sub>0.31</sub>Br<sub>8</sub>化合物<sup>[28]</sup>,其结构由独立的 PbBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 SnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>四面体以及 C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>有机阳离子交替排列组成,结合 PbBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>的蓝光发射(STEs 发射)、MnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>的绿光发射(Mn<sup>2+</sup>离子)和 SnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>的红光发射(STEs 发射),实现了超宽带单一基质白光发射。该化合物的 PLQY 高达 73%,发射光谱如图 8(e)所示。此外,通过控制激发波长,可以实现一个从冷白光到暖白光的转变。Han 课题组也

报道了具有混合金属阳离子的  $(C_8NH_{12})_4Bi_{0.57}Sb_{0.43}Br_7 \cdot H_2O$ <sup>[72]</sup>, 该化合物中  $BiBr_6^{3-}$  和  $SbBr_6^{3-}$  八面体被  $C_8H_{12}N^+$  有机阳离子隔离完全独立。在光激发下, 该化合物呈现出超宽带发射, 光谱从 400 nm 覆盖到 850 nm (图 8(f)), 是一例典型的具有跨越整个可见光谱的宽带发射 OD 金属卤化物。

#### 4 OD 金属卤化物的应用

如前所述, OD 金属卤化物的典型发光特性是大的斯托克斯位移和宽带发射, 但也需要特别指出的是, 含有四配位  $Mn^{2+}$  的 OD 金属卤化物通常呈现出窄带绿光发射。因此, 宽带发射 OD 金属卤化物不仅可实现覆盖整个可见光区的可调发光, 还可得到单相白光发射或近红外发光。与此同时,  $Mn^{2+}$  基 OD 金属卤化物窄带发射及其高发光效率使其在宽色域显示领域展现出巨大的潜力。此外, 以  $Cu^{2+}$  基和  $Mn^{2+}$  基 OD 卤化物为代表的体系具有强 X 射线吸收, 在 X 射线闪烁领域也呈现出潜在的实际应用。在一些特殊体系中, 基

于其可调的结构相转变、激发波长和温度依赖的光色调控等特点, OD 金属卤化物在传感等领域也存在着巨大的应用前景。

##### 4.1 在固态照明领域的应用

众所周知, 制作白光 LED 器件的方式主要有两种<sup>[7, 35, 74-75]</sup>。第一种方式是将红、绿、蓝三种 LEDs 组合在一起, 但由于其制作繁琐、光谱变化依赖于功率、热稳定性差以及不同老化导致的不稳定的色差, 在商业应用上并不适合。第二种方式是使用蓝光或紫外光 LED 芯片和荧光粉层将短波长的光转换成较长波长的光而产生白光发射。该方法已广泛用于商用白光照明器件的制作。与传统的稀土荧光粉相比, OD 金属卤化物不消耗稀土原料, 并且具有生产成本低、工艺简单等优势。同时, 其丰富的结构特性以及覆盖整个可见光区域的可调发光, 具有取代稀土荧光粉的潜力, 也因此固态照明领域引起了巨大的关注<sup>[76]</sup>。Ma 课题组采用商用蓝色荧光粉  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  和几种 OD 杂化金属卤化物  $(Ph_4P)_2MnBr_4$ 、 $(C_4N_2H_{14}Br)_4SnBr_6$ 、

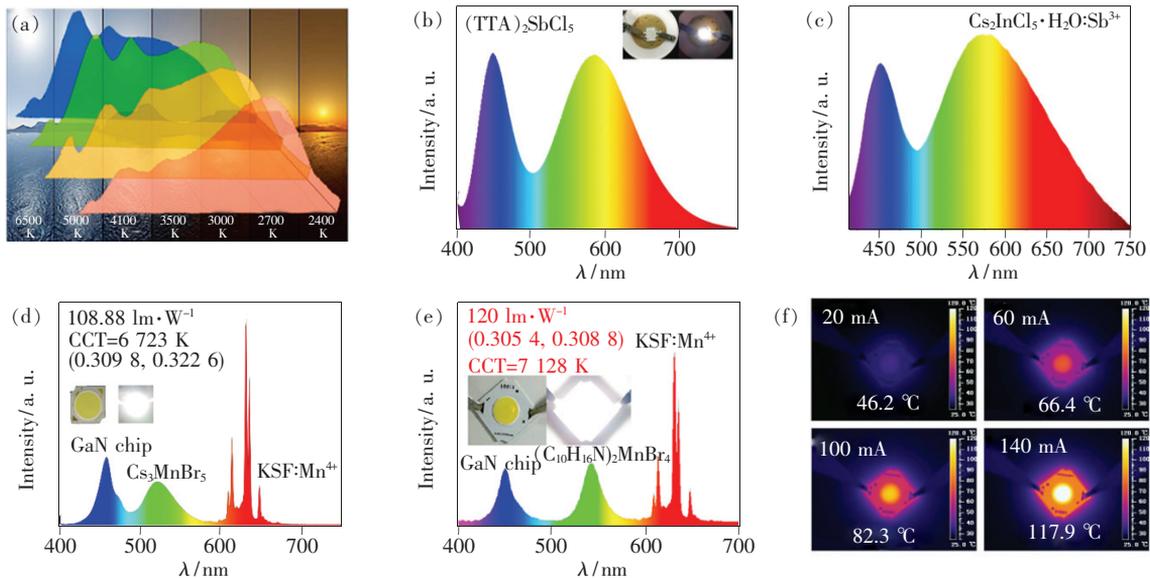


图 9 (a) 不同 CCT 条件下混合 OD 杂化金属卤化物的发射光谱<sup>[77]</sup>; (b) 使用  $BAM:Eu^{2+}$ 、 $(TEBA)_2SbCl_5$  和 365 nm 紫外芯片封装的白光器件的发射光谱<sup>[9]</sup>; (c) 使用  $BAM:Eu^{2+}$ 、 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O:Sb^{3+}$  和 365 nm 紫外芯片封装的白光器件的发射光谱<sup>[32]</sup>; 使用  $Cs_3MnBr_5$  (d)<sup>[7]</sup>、 $(C_{10}H_{16}N_2)_2MnBr_4$  (e)<sup>[21]</sup> 与  $KSF:Mn^{2+}$  和蓝光 LED 芯片封装的白光 LEDs 器件在 20 mA 工作电流下的发射光谱; (f) 在不同驱动电流下, 用  $(C_{10}H_{16}N_2)_2MnBr_4$  所制备的白光器件的工作温度<sup>[21]</sup>。

Fig. 9 (a) PL spectra of mixed OD hybrid metal halides at different CCT<sup>[77]</sup>. PL spectra of the NUV-pumped white LED based on  $(TEBA)_2SbCl_5$  (b)<sup>[9]</sup> and  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O:Sb^{3+}$  (c)<sup>[32]</sup>. PL spectra of the white LEDs devices fabricated with the green phosphor  $Cs_3MnBr_5$  (d)<sup>[7]</sup>,  $(C_{10}H_{16}N_2)_2MnBr_4$  (e)<sup>[21]</sup> and the commercial red phosphor  $KSF:Mn^{2+}$  on a blue LED GaN chip under a current of 20 mA, respectively. (f) Thermographs of white LED device fabricated using  $(C_{10}H_{16}N_2)_2MnBr_4$  at different drive currents<sup>[21]</sup>.

( $\text{Ph}_4\text{P}$ ) $_2\text{SbCl}_5$  作为荧光粉,制备了一系列紫外 LED 芯片激发的白光照明器件,具有类似太阳光的全光谱发射<sup>[77]</sup>。图 9(a)为模拟太阳光在不同色温(CCT)条件下的混合 0D 杂化金属卤化物的白光发射光谱。通过控制荧光粉的混合比例,白光器件的显色指数( $R_a$ )高达 99,深红区域的显色指数( $R_9$ )也高达 99,显示的白色发射和 3 000 ~ 60 000 K 的相关色温,能够完美模拟一天中不同时间段的太阳光。解荣军课题组报道的( $\text{TTA}$ ) $_2\text{SbCl}_5$  化合物在光子(例如,300 nm)激发下,呈现出白光发射,PLQY 为 68%,相关 CCT 为 2 360 K, $R_a$  为 84<sup>[91]</sup>。考虑其优异的湿度和稳定性,用  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 、( $\text{TEBA}$ ) $_2\text{SbCl}_5$  和 365 nm 紫外芯片封装了白光照明器件(图 9(b)),该器件的 CIE 为(0.36,0.33),CCT 为 4 282 K, $R_a$  为 82。该工作也证明了具有双波段发射的 0D 金属卤化物可以作为潜在的固态照明发光材料。此外,我们课题组报道的  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的全无机  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5$  0D 金属卤化物也具有潜在的 LED 应用价值<sup>[32]</sup>。使用  $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Sb}^{3+}$  和 365 nm 紫外芯片封装的白光照明器件具有良好的发光性能(图 9(c)),器件的 CIE 为(0.357 6,0.354 7), $R_a$  为 86,CCT 为 4 556 K。

#### 4.2 在背光源显示领域的应用

在液晶显示技术中,窄带发射材料已被公认为是提升 LED 背光源品质的关键。因此,研究者们致力于探索具有高量子效率和优异稳定性的窄带绿/红发光材料。目前,宽色域 LED 背光源显示的主要实现方式是“蓝光芯片 +  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  绿粉 + 氟化物红粉”体系<sup>[21,75,78-79]</sup>。虽然国内可以实现  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  绿粉荧光粉的小批量制备,但其主要市场均为国外企业所垄断。因此,探索高效的窄带绿色发光材料显得尤为重要。0D 金属卤化物材料是一种新型高效发光材料,尤其是  $\text{Mn}^{2+}$  基 0D 金属卤化物,因其高 PLQY 和窄半峰宽,在背光源显示领域体现出潜在的应用前景。例如,我们课题组报道了全无机 0D  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$ ,该卤化物在 460 nm 蓝光激发下呈现出明亮的绿色发射( $\text{Mn}^{2+}$  离子  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  发射),发射峰位于 520 nm,半峰宽为 42 nm,PLQY 为 49%<sup>[7]</sup>。与商用荧光粉  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  相比, $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  具有更窄的半峰宽。窄半峰宽意味着高色纯度, $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  的色纯度高达

78.98%,同样优于商用  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉(59.12%)。为了证明其在背光源显示领域的应用潜力,将其与商用  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  荧光粉和 460 nm 蓝光 LED 芯片封装成白光 LED 器件(图 9(d)),器件的流明效率为  $108.88 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,色域为 104% NTSC。高流明效率和宽色域范围表明  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物在背光源显示领域具有潜在的应用,也同时拓展了 0D 金属卤化物材料的发展。随后,我们课题还报道了有机无机杂化的 0D  $\text{Mn}^{2+}$  基金属卤化物  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{MnBr}_4$ <sup>[21]</sup>。该化合物具有良好的热稳定性,在温度达到 150 °C 时发光强度基本不变,意味着其在显示领域具有潜在的应用价值(图 9(e))。如图 9(f)所示,所制备器件的最高工作温度为 145.2 °C,表明  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{MnBr}_4$  在 150 °C 以下没有温度猝灭行为,也证明了其在宽色域 LED 背光源显示领域具有潜在的应用。

#### 4.3 在闪烁领域的应用

闪烁体是一种吸收高能(电离)电磁辐射或带电粒子辐射的物质,然后作为响应在特定的斯托克斯位移(更长)波长处释放之前吸收的能量,产生荧光发射。X 射线激发的闪烁体材料在辐射探测、安全检测、医学成像等领域有着广泛应用<sup>[80-86]</sup>。自从 1948 年美国科学家 Robert Hofstadter 发现  $\text{NaI}:\text{Tl}$  以来<sup>[87]</sup>,卤化物闪烁晶体得到了迅速的发展,例如 Ce 掺杂的  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{LaBr}_3$  晶体、Ce 掺杂的  $\text{LuI}_3$  晶体等<sup>[88-89]</sup>。 $\text{LuI}_3(\text{Ce})$  具有非常高的光输出( $9.8 \times 10^8 \text{ lx/MeV}$ ),远远高于  $\text{NaI}:\text{Tl}$  的光输出( $4.0 \times 10^8 \text{ lx/MeV}$ )。近年来,卤化铅钙钛矿如  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{MAPbBr}_3$ ,由于其强大的 X 射线吸收和有效的电荷载流子转换,已在直接 X 射线成像中得到证明<sup>[86,90-92]</sup>。然而,这些卤化铅钙钛矿中铅的毒性可能限制其潜在的商业应用。Kovalenko 课题组设计合成了具有高效 X 射线吸收特性的 0D 杂化金属卤化物  $\text{Bmpip}_2\text{SnBr}_4$ <sup>[24]</sup>。随后,研究者广泛研究了非铅 0D 金属卤化物在闪烁领域的应用<sup>[59,83-84,91,93-96]</sup>。例如,Ma 课题组报道了高效的  $\text{Mn}^{2+}$  基闪烁体  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$ <sup>[96]</sup>。在紫外和 X 射线激发下,该化合物具有相似的发射光谱。如图 10(a)所示,在  $20.8 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  X 射线辐射剂量下, $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  的辐射发光强度是  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$  的 3 倍。 $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  对

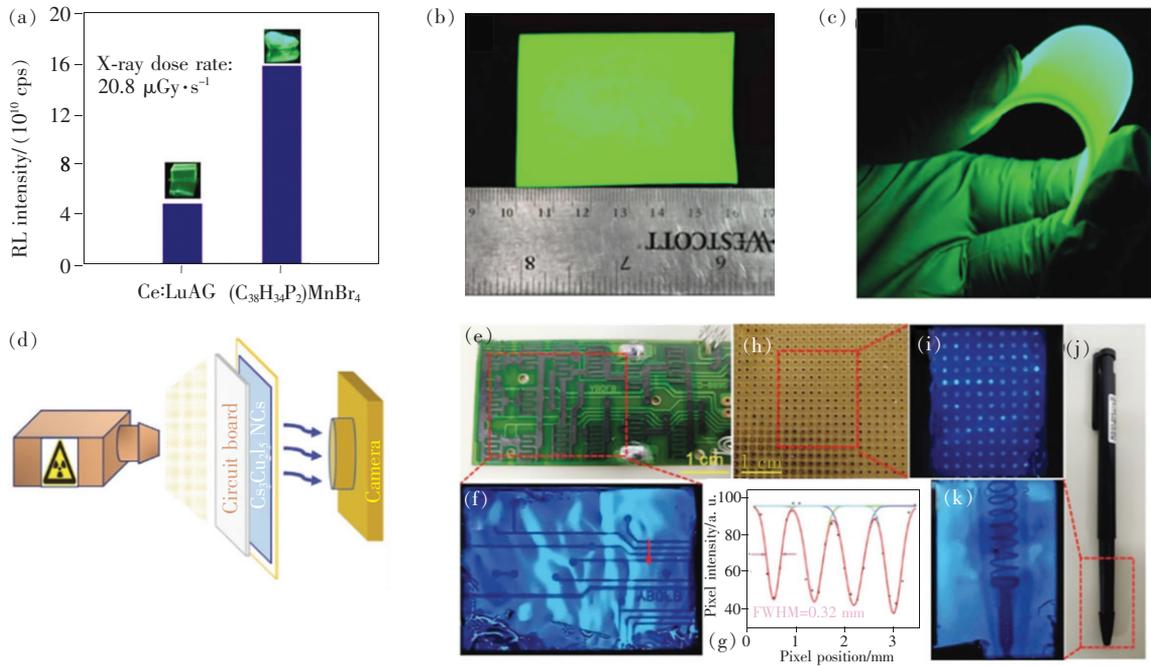


图 10 (a)  $20.8 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  X 射线辐射剂量下, LuAG: Ce 和  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  的辐射强度对比; 用  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  制备的柔性闪烁屏在紫外光照射下, 在平整(b)和弯曲应力(c)下的荧光照片<sup>[96]</sup>; (d) X 射线成像投影系统的原型原理图, 原理图的顺序是一个 X 射线源、一个电路板、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  NC 闪烁体和—个智能手机摄像头; 电路板在可见光(e)和 X 射线(f)照射下的照片; (g) 用高斯函数拟合光强分布的点扩展函数, 得到的半峰宽作为空间分辨率; 插件板在可见光(h)和 X 射线(i)照射下的照片; 带金属弹簧的圆珠笔在可见光(j)和 X 射线(k)照射下的成像照片<sup>[94]</sup>。

Fig. 10 (a) Comparison of RL intensities for the standard reference LuAG: Ce and  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  under dose rate of  $20.8 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . The photographs of a flexible scintillator screen based on  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  under UV excitation under flatting(b) and bending stress(c) <sup>[96]</sup>. (d) Schematic of the prototype projection system for X-ray imaging, and the sequence is an X-ray source, a circuit board,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  NC scintillators and a smartphone camera. The photograph of a circuit board under visible light(e) and X-ray(f). (g) Point spread function of the intensity profile is fitted with Gaussian function, and the FWHM is obtained as the spatial resolution. The photograph of a universal board under visible light(h) and X-ray(i). The photograph of a ball-point pen with an encapsulated metallic spring under visible light(j) and X-ray(k) <sup>[94]</sup>.

不同 X 射线剂量率具有良好的线性响应 ( $36.7 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1} \sim 89.4 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 且  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  的线性响应强于 LuAG:  $\text{Ce}^{3+}$ 。通过计算得到的  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  光产额为  $7.98 \times 10^8 \text{ lx/MeV}$ 。此外, 信噪比为 3 时, 计算得到的最低检测限为  $72.8 \text{ nGy} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为了验证  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  在闪烁领域的实际应用, 用  $(\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{P}_2)\text{MnBr}_4$  制备了柔性薄膜, 用于 X 射线成像。如图 10(b)、(c) 所示, 所制备的薄膜具有良好的柔韧性, 可以很容易地弯曲和拉伸。在紫外光照射下, 薄膜具有较强的均匀性和发光性。进一步地, 为了演示 X 射线成像的能力, 扫描了一个扳手和一个扬声器芯片, 芯片内部的鲜明色彩对比度和细节可以在柔

性胶片上以良好的分辨率显示出来。Zhang 课题组制备了高效稳定的 0D 全无机金属卤化物  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶, PLQY 为 73.7%。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶的发射峰位于 445 nm 处, 能够与硅光电倍增管的响应峰匹配<sup>[94]</sup>。在 X 射线照射下,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶和薄膜均表现出较强的辐射发光。在  $13.4 \sim 94.1 \mu\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  辐射剂量范围内,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  闪烁体对 X 射线剂量率呈良好的线性响应, 计算得到  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  纳米晶的光产额为  $7.9279 \times 10^8 \text{ lx/MeV}$ 。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  结合了 X 射线吸收系数大、高光产额、零自吸收、SiPM 响应峰完美匹配以及溶液可加工性等优点, 使  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  成为 X 射线探测和成像的高灵敏度闪烁体。图 10(d) ~ (k) 为搭建

的原型投影系统,所制备的薄膜能够清晰地成像,证明了其在 X 射线探测领域的潜在价值。

#### 4.4 在传感领域的应用

在一些特殊的 0D 金属卤化物体系中,其可调的结构相转变及荧光发射在传感等领域也展现出应用前景。Kuang 课题组报道了水合晶体和脱水晶体之间可转换的双发射,使  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体可以用于敏感水检测<sup>[11]</sup>。以脱水膜为模型,将脱水膜压缩到石英槽中,制成简单的传感器。如图 11(a)所示,当荧光传感器暴露于 80% 相对湿度(RH)的潮湿空气中,其发射波长和强度逐渐变化(颜色由原来的黄色变为红

色)。图 11(b)为水释放/吸收过程中记录的红色发射的强度变化,表明该体系水合和脱水化合物的高度稳定性。图 11(c)为将材料嵌入到蚀刻的蝴蝶图案,观察到的水合和脱水化合物之间的可逆的双重发射,可以观察到明显的颜色变化,表明其高的灵敏度。将脱水化合物的粉末直接倒入不同含水量的 THF 溶剂中,进行水检测试验(图 10(d)),可以观察到明显的颜色转变过程。因此,水合  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与脱水形态之间的原位转换伴随着可切换的双发射,使其可以作为荧光水传感器用于湿度检测或检测有机溶剂中的痕量水。

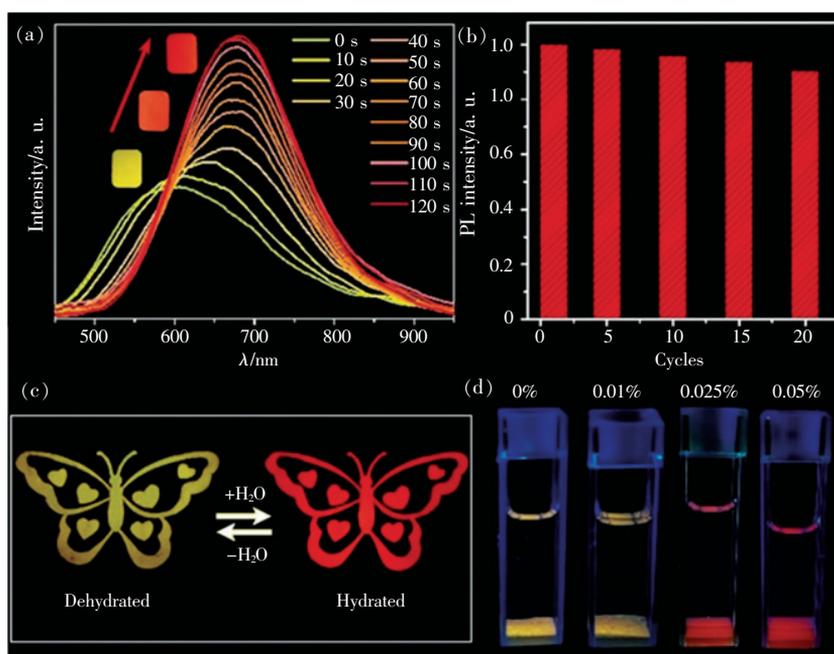


图 11 (a)将脱水的样品暴露在空气(80% RH)后记录的发射光谱;(b)水释放/吸收过程中记录的红色发射强度变化;(c)通过将材料嵌入到蚀刻的蝴蝶图案,观察到的水合和脱水化合物之间的可视化双重发射;(d)脱水化合物在不同水含量的 THF 溶液中的荧光照片<sup>[11]</sup>。

Fig. 11 (a) PL spectra recorded immediately after exposing the dehydrated species to air (80% RH). (b) Visualized dual emission between the hydrated and dehydrated species, fabricated by embedding the materials into an etched butterfly pattern. (c) Cycling tests (recovery of red emission) after water release/uptake processes. (d) Dehydrated mixture in THF solutions containing different amounts of water (0–0.05% v/v) <sup>[11]</sup>.

最近,我们课题组报道了新型  $\text{Mn}^{2+}$  基 0D 金属卤化物  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$ <sup>[53]</sup>,其良好的稳定性以及对有机气体的选择性响应使其可以作为检测有毒挥发性气体的一种有效手段。实验发现,  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$  的荧光能被丙酮蒸汽快速猝灭,因此我们探索了其在这一荧光传感器领域的潜在应用(图 12(a))。我们检测了暴露于丙酮蒸汽前和暴露于丙酮蒸汽 10 s 后  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$  的

荧光强度的变化。从图 12(b)可以明显地看出,10 s 后  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$  的荧光强度与初始强度比较减少了 50 倍以上,这种良好的可切换性是气体传感应用的关键,表明其可应用于丙酮气体检测。此外,我们还测量了  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$  对其他有机溶剂的响应。图 12(c)为在 365 nm 激发下,  $(\text{C}_9\text{NH}_{20})_2\text{MnBr}_4$  在不同有机溶剂蒸汽扩散 10 min 后的荧光照片。除丙酮蒸汽外,经过其他蒸

汽扩散后的  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  未观察到明显的荧光变化,说明  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  只对丙酮蒸汽具有选择性荧光猝灭作用。从图 12(d) 可以看出,经

过 20 次循环后,  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  的发射强度也没有明显的下降,这表明其具有良好的可逆性和循环性,是荧光传感器应用的潜在候选材料。

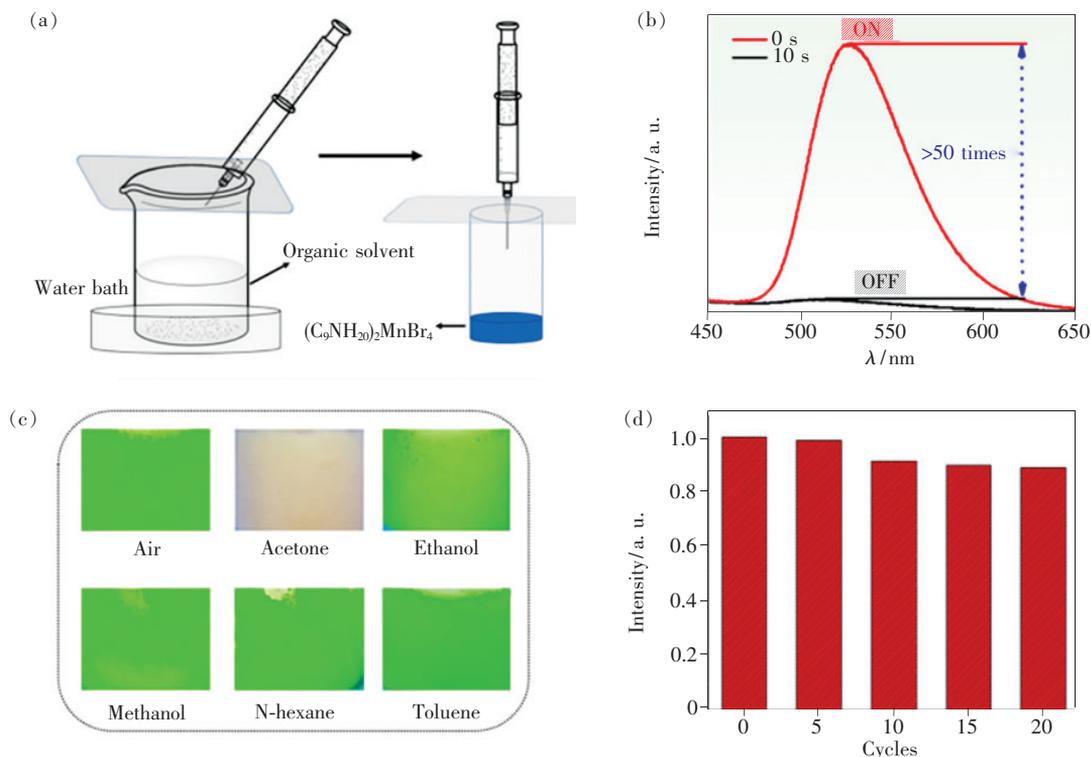


图 12 (a) 气体传感应用简化装置原理图; (b) 丙酮蒸汽向  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  扩散的时间相关发射光谱; (c) 在 365 nm 紫外激发下,  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  暴露在各种有机蒸汽下 10 min 以后拍摄的荧光照片; (d)  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  在丙酮蒸汽中不同循环次数下的荧光强度<sup>[53]</sup>。

Fig. 12 (a) Schematic diagram of the device for gas sensing application. (b) Time-related PL spectra of  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  toward acetone vapor. (c) Digital photos of  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  upon exposure to various organic vapors for 10 min under 365 nm excitation. (d) PL intensity of  $(C_9NH_{20})_2MnBr_4$  toward acetone vapor for 20 cycles<sup>[53]</sup>.

#### 4.5 在高分辨遥感测温 and 热成像领域的应用

远程热成像技术广泛应用在医学、国防、生物研究或技术故障诊断等领域<sup>[97-100]</sup>。基于可见光的远程热成像技术需要广泛的发光、热敏和温度范围可调的材料。通常用于远程测温的材料为稀土或过渡金属掺杂的荧光粉(掺杂离子的发射)或者是一些具有 STEs 发射的过渡金属氧化物。由于热脱阱的作用,热成像发光体的寿命通常为单指数,并且强烈地依赖于材料的温度,这个过程的弛豫时间在微秒到毫秒范围内。Kovalenko 课题组最近报道了一系列低维金属卤化物,其光致发光寿命对温度有强烈的依赖性<sup>[101]</sup>。如图 13(a) 所示,在光子吸收(1)之后,电子被激发到激发态,在其热化(2)之后,被晶格捕获(3)形成长寿命的 STEs 态,然后发生

辐射复合形成宽带发射(4)。因此,利用低维金属卤化物的温度特征,可将这一类化合物应用于热成像。如图 13(b) 所示,  $[C(NH_2)_3]_2SnBr_4$ 、 $Cs_4SnBr_6$ 、 $(C_4N_2H_{14}I)_4Sn_6$  化合物表现出不同的温度敏感区,温度范围非常广泛( $-100 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ )。此外,寿命中高度可重复性的变化确保了这些探测器的高精度。为了克服单通道探测器时间分辨测量技术的缺点,选择了一种称为飞行时间(ToF)荧光寿命成像(FLI)分辨技术进行热成像,该技术可以获得荧光寿命的二维图,并将其与热敏发光体相结合。从图 13(c)、(d) 可以看出,与传统的热成像相比,先进的 ToF-FLI 方法具有明显更高的横向热成像分辨率。因此,通过选择合适的金属卤化物,成功地实现了低成本、高精度和高效的荧光寿命热成像。

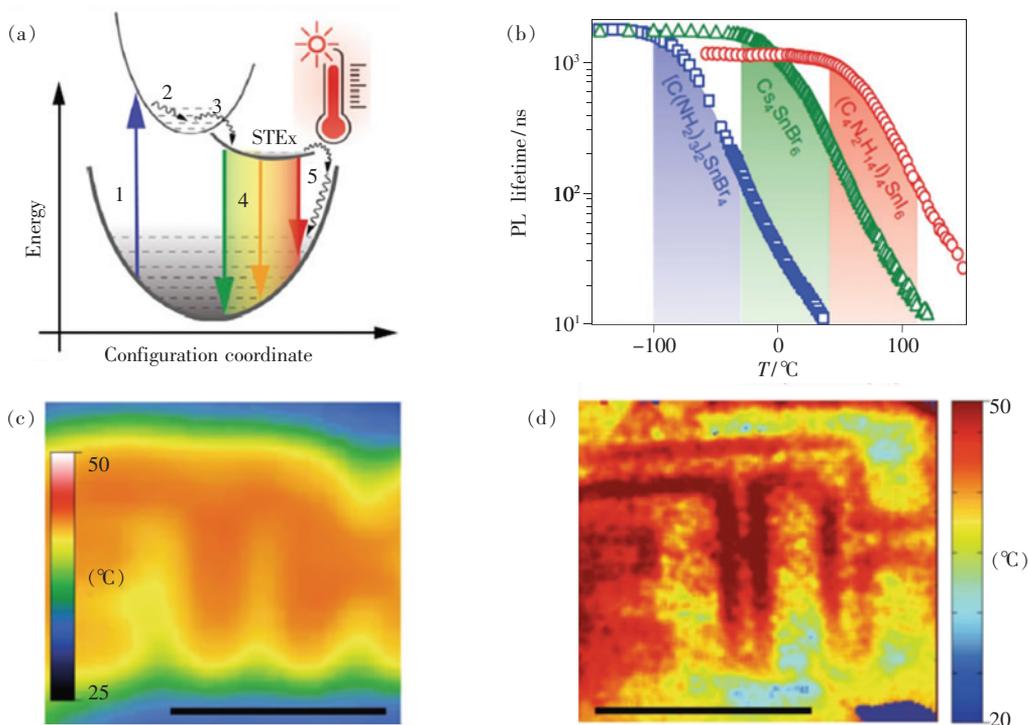


图 13 (a) STEs 模型示意图: (1) 光子吸收, (2) 热敏化, (3) 捕获, (4) 辐射复合; (b)  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{SnBr}_4$  (蓝色曲线)、 $\text{Cs}_4\text{SnBr}_6$  (绿色曲线)、 $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$  (红色曲线) 温度依赖的荧光寿命; (c) 将包裹  $\text{Cs}_4\text{SnBr}_6$  粉末的样品放置在刻有图案的 ITO 和载玻片之间, 然后用装有 ZnSe 透镜的宏观物镜的商用 LWIR 热辐射相机获得的热成像图像; (d) 同一样品在相同加热条件下的 ToF-FLI 热成像图<sup>[101]</sup>。

Fig. 13 (a) Energy diagram depicting the STE processes: (1) photon absorption, (2) thermalization, (3) trapping, (4) radiative recombination. (b) PL lifetime temperature dependence for  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{SnBr}_4$  (blue curve),  $\text{Cs}_4\text{SnBr}_6$  (green curve),  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{I})_4\text{SnI}_6$  (red curve). (c) Thermographic image of a sample that consists of encapsulated  $\text{Cs}_4\text{SnBr}_6$  powder placed between patterned indium tin oxide (ITO) and a glass coverslip, and then acquired with a commercial LWIR bolometry camera equipped with a ZnSe lensed macro-objective. (d) ToF-FLI thermogram of the same sample under the same heating conditions<sup>[101]</sup>.

## 5 总结与展望

在过去的几年中, 研究者们报道了大量的 0D 金属卤化物发光材料, 其研究体系从最初的全无机材料扩展到有机无机杂化材料; 从原始八面体构型的 0D 金属卤化物演变到后来各种多面体构型 0D 金属卤化物; 从单一发光中心 0D 金属卤化物拓展到多发光中心 0D 金属卤化物。通过将不同构型的金属卤化物多面体与大型有机或者无机阳离子组装可以得到一系列可调谐的发射, 发射光谱不仅可以覆盖整个可见光区, 还可实现单相白光发射甚至近红外发射。因此, 依赖于丰富的晶体结构和光物理特性, 0D 金属卤化物表现出比其他发光材料以及其他维度金属卤化物更大的发展潜力。但 0D 金属卤化物体系也存在一些科学问题和挑战:

(1) 虽然 0D 金属卤化物具有丰富的结构和光谱特性, 但近红外发射的 0D 金属卤化物的报道相对较少, 而这一波段发光材料的基础研究和应用一直是发光材料研究领域的热点和难点。因此, 探索 0D 金属卤化物的近红外发射对扩展其在光电领域的应用具有重要的意义。

(2) 0D 金属卤化物的激发波长大多位于紫外光区域 (250 ~ 380 nm), 由于波长与商业 LED 芯片发光波段不匹配, 极大地限制了其在 LED 领域的应用。如何拓宽 0D 金属卤化物的吸收, 使其能被商业 LED 芯片激发是后续研究的重点。其中, 离子掺杂作为一种调控结构与发光特性的有效手段, 已在 0D 金属卤化物体系中得到了证实, 合理的掺杂可以引入新的能级<sup>[92]</sup>, 改善大多数 0D 金属卤化物吸收差 (350 ~ 450 nm 范围弱的吸收) 的问题, 将其吸收拓展到蓝光区域。

(3)目前,研究者已经提出了统一的 STEs 发射理论,但 OD 金属卤化物的光致发光机理还需进一步完善,深入理解 OD 金属卤化物的内在发光机理可以帮助我们建立起完整的结构与性能关系,更好地设计功能性的卤化物材料,满足其在各

个领域的应用。

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.20210188>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LI M Z, XIA Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [ 2 ] AKKERMAN Q A, ABDELHADY A L, MANNA L. Zero-dimensional cesium lead halides: history, properties, and challenges [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, 9(9): 2326-2337.
- [ 3 ] 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.*, 2020, doi:10.1002/adom.202001766.
- [ 4 ] TAN Z F, CHU Y M, CHEN J X, *et al.*. Lead - free perovskite variant solid solutions  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}_x\text{Cl}_6$ : bright luminescence and high anti-water stability [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(32): 2002443.
- [ 5 ] CHANG T, WEI Q L, ZENG R S, *et al.*. Efficient energy transfer in  $\text{Te}^{4+}$ -doped  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  vacancy-ordered perovskites and ultrahigh moisture stability via A-site Rb-alloying strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(7): 1829-1837.
- [ 6 ] ZHU D X, ZAFFALON M L, PINCHETTI V, *et al.*. Bright blue emitting Cu-doped  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  colloidal nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5897-5903.
- [ 7 ] SU B B, MOLOKKEEV M S, XIA Z G.  $\text{Mn}^{2+}$ -based narrow-band green-emitting  $\text{Cs}_3\text{MnBr}_5$  phosphor and the performance optimization by  $\text{Zn}^{2+}$  alloying [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(36): 11220-11226.
- [ 8 ] TAN Z F, LI J H, ZHANG C, *et al.*. Highly efficient blue-emitting Bi-doped  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  perovskite variant: photoluminescence induced by impurity doping [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(29): 1801131-1-10.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] ZHANG H H, LIAO Q, WU Y S, *et al.*. Pure zero-dimensional  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  single crystal rhombohedral microdisks with high luminescence and stability [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(43): 29092-29098.
- [ 11 ] ZHOU L, LIAO J F, HUANG Z G, *et al.*. A highly red-emissive lead-free indium-based perovskite single crystal for sensitive water detection [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(16): 5277-5281.
- [ 12 ] ROCCANOVA R, YANGUI A, NHALIL H, *et al.*. Near-unity photoluminescence quantum yield in blue-emitting  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(3): 269-274.
- [ 13 ] ZHANG L, WANG K, ZOU B. Bismuth halide perovskite-like materials: current opportunities and challenges [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1612-1630.
- [ 14 ] ZHOU L, LIAO J F, HUANG Z G, *et al.*. Intrinsic self-trapped emission in OD lead-free  $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{In}_2\text{Br}_{10}$  single crystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(43): 15435-15440.
- [ 15 ] RAY D, CLARK C, PHAM H Q, *et al.*. Computational study of structural and electronic properties of lead-free  $\text{CsMI}_3$  perovskites ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(14): 7838-7848.
- [ 16 ] MORAD V, CHERNIUKH I, PÖTTTSCHACHER L, *et al.*. Manganese (II) in tetrahedral halide environment: factors governing bright green luminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(24): 10161-10169.
- [ 17 ] ZHOU C K, LIN H R, SHI H L, *et al.*. A zero-dimensional organic seesaw-shaped tin bromide with highly efficient strongly Stokes-shifted deep-red emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(4): 1021-1024.
- [ 18 ] 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.
- [ 19 ] YIN J, ZHANG Y H, BRUNO A, *et al.*. Intrinsic lead ion emissions in zero-dimensional  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2(12): 2805-2811.

- [20] WU Z Y, ZHANG Q Q, LI B H, *et al.*. Stabilizing the CsSnCl<sub>3</sub> perovskite lattice by B-site substitution for enhanced light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(14):4999-5004.
- [21] ZHOU G J, LIU Z Y, HUANG J L, *et al.*. Unraveling the near-unity narrow-band green emission in zero-dimensional Mn<sup>2+</sup>-based metal halides: a case study of (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Br<sub>4</sub> solid solutions [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(15):5956-5962.
- [22] JUN T, SIM K, IIMURA 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.
- [23] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG P, *et al.*. Photophysics in Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>5</sub> (X = Cl, Br, or I): highly luminescent self-trapped excitons from local structure symmetrization [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8):3462-3468.
- [24] 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.
- [25] ZENG R S, BAI K, WEI Q L, *et al.*. Boosting triplet self-trapped exciton emission in Te(IV)-doped Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> perovskite variants [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(5):1551-1558.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] XU L J, LEE S J, LIN X S, *et al.*. Multicomponent organic metal halide hybrid with white emissions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(33):14120-14123.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] JING Y Y, LIU Y, ZHAO J, *et al.*. Sb<sup>3+</sup> doping-induced triplet self-trapped excitons emission in lead-free Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(23):7439-7444.
- [32] JING Y Y, LIU Y, JIANG X X, *et al.*. Sb<sup>3+</sup> dopant and halogen substitution triggered highly efficient and tunable emission in lead-free metal halide single crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(12):5327-5334.
- [33] 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.
- [34] MCCALL K M, MORAD V, BENIN B M, *et al.*. Efficient lone-pair-driven luminescence: structure-property relationships in emissive 5s<sup>2</sup> metal halides [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(9):1218-1232.
- [35] SU B B, ZHOU G J, HUANG J L, *et al.*. Mn<sup>2+</sup>-doped metal halide perovskites: structure, photoluminescence, and application [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2020, 15(1):2000334-1-29.
- [36] ZHANG X Y, LI L N, SUN Z H, *et al.*. Rational chemical doping of metal halide perovskites [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(2):517-539.
- [37] HONG K, VAN LE Q, KIM S Y, *et al.*. Low-dimensional halide perovskites: review and issues [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(9):2189-2209.
- [38] LIN H R, ZHOU C K, TIAN Y, *et al.*. Low-dimensional organometal halide perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017, 3(1):54-62.
- [39] SMITH M D, KARUNADASA H I. White-light emission from layered halide perovskites [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(3):619-627.
- [40] SMITH M D, JAFFE A, DOHNER E R, *et al.*. Structural origins of broadband emission from layered Pb-Br hybrid perovskites [J]. *Chem. Sci.*, 2017, 8(6):4497-4504.
- [41] ZHOU G J, LI M Z, ZHAO J, *et al.*. Single-component white-light emission in 2D hybrid perovskites with hybridized halogen atoms [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24):1901335-1-7.
- [42] 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.
- [43] ZHUANG Z W, PENG C D, ZHANG G Y, *et al.*. Intrinsic broadband white-light emission from ultrastable, cationic lead halide layered materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017,56(46):14411-14416.
- [44] 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.
- [45] ROCCANOVA R, HOUCK M, YANGUI A, *et al.*. Broadband emission in hybrid organic-inorganic halides of group 12 metals [J]. *ACS Omega*, 2018,3(12):18791-18802.
- [46] ZHANG X Y, LI L N, WANG S S, *et al.*. [(N-AEPz)ZnCl<sub>4</sub>]Cl: a “green” metal halide showing highly efficient bluish-white-light emission [J]. *Inorg. Chem.*, 2020,59(6):3527-3531.
- [47] LI S L, ZHANG F Q, ZHANG X M. An organic-ligand-free thermochromic luminescent cuprous iodide trinuclear cluster: evidence for cluster centered emission and configuration distortion with temperature [J]. *Chem. Commun.*, 2015,51(38):8062-8065.
- [48] 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.
- [49] YUE C Y, LIN N, GAO L, *et al.*. Organic cation directed one-dimensional cuprous halide compounds: syntheses, crystal structures and photoluminescence properties [J]. *Dalton Trans.*, 2019,48(27):10151-10159.
- [50] JELICOE T C, RICHTER J M, GLASS H F J, *et al.*. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016,138(9):2941-2944.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] LI M Z, ZHOU J, MOLOKEEV M S, *et al.*. Lead-free hybrid metal halides with a green-emissive [MnBr<sub>4</sub>] unit as a selective turn-on fluorescent sensor for acetone [J]. *Inorg. Chem.*, 2019,58(19):13464-13470.
- [54] LI Y Y, VASHISHTHA P, ZHOU Z C, *et al.*. Room temperature synthesis of stable, printable Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>X<sub>5</sub> (X = I, Br/I, Br, Br/Cl, Cl) colloidal nanocrystals with near-unity quantum yield green emitters (X = Cl) [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(13):5515-5524.
- [55] DU P, LUO L H, CHENG W. Neoteric Mn<sup>2+</sup>-activated Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> dazzling yellow-emitting phosphors for white-LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020,103(2):1149-1155.
- [56] 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.
- [57] CHEN D, DAI F L, HAO S Q, *et al.*. Crystal structure and luminescence properties of lead-free metal halides (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>MBr<sub>6</sub> (M = Bi and Sb) [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(22):7322-7329.
- [58] SONG G M, LI M Z, ZHANG S Z, *et al.*. Enhancing photoluminescence quantum yield in OD metal halides by introducing water molecules [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020,30(32):2002468.
- [59] 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.
- [60] ZHOU C K, WORKU M, NEU J, *et al.*. Facile preparation of light emitting organic metal halide crystals with near-unity quantum efficiency [J]. *Chem. Mater.*, 2018,30(7):2374-2378.
- [61] SAIDAMINOV M I, ALMUTLAQ J, SARMAH S, *et al.*. Pure Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>: highly luminescent zero-dimensional perovskite solids [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016,1(4):840-845.
- [62] SU B B, SONG G M, MOLOKEEV M S, *et al.*. Synthesis, crystal structure and green luminescence in zero-dimensional tin halide (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>6</sub> [J]. *Inorg. Chem.*, 2020,59(14):9962-9968.
- [63] PATERNO G M, MISHRA N, BARKER A J, *et al.*. Broadband defects emission and enhanced ligand Raman scattering in OD Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> colloidal nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(21):1805299-1-6.
- [64] CHEN X M, ZHANG F, GE Y, *et al.*. Centimeter-sized Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> crystals with embedded CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals showing

- superior photoluminescence; nonstoichiometry induced transformation and light-emitting applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(16):1706567-1-7.
- [65] BENIN B M, DIRIN D N, MORAD V, *et al.*. Highly emissive self-trapped excitons in fully inorganic zero-dimensional tin halides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(35):11329-11333.
- [66] MCCALL K M, BENIN B M, WÖRLE M, *et al.*. Expanding the 0D  $Rb_7M_3X_{16}$  ( $M = Sb, Bi$ ;  $X = Br, I$ ) family: dual-band luminescence in  $Rb_7Sb_3Br_{16}$  [J]. *Helv. Chim. Acta*, 2021, 104(1):e2000206-1-11.
- [67] ZHANG Y X, LIU Y C, XU Z, *et al.*. Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite  $Cs_3Bi_2I_9$  single-crystals for high-performance X-ray detection [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):2304.
- [68] JI C M, WANG P, WU Z Y, *et al.*. Inch-size single crystal of a lead-free organic-inorganic hybrid perovskite for high-performance photodetector [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(14):1705467-1-7.
- [69] YANGUI A, ROCCANOVA R, WU Y T, *et al.*. Highly efficient broad-band luminescence involving organic and inorganic molecules in a zero-dimensional hybrid lead chloride [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(36):22470-22477.
- [70] 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(1):5190-1-8.
- [71] SUN C, JIANG K, HAN M F, *et al.*. A zero-dimensional hybrid lead perovskite with highly efficient blue-violet light emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(34):11890-11895.
- [72] PENG Y, LI L N, JI C M, *et al.*. Tailored synthesis of an unprecedented Pb-Mn heterometallic halide hybrid with enhanced emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(31):12197-12201.
- [73] 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.
- [74] ZHOU G J, JIANG X X, MOLOKKEEV M, *et al.*. Optically modulated ultra-broad-band warm white emission in  $Mn^{2+}$ -doped  $(C_6H_{18}N_2O_2)PbBr_4$  hybrid metal halide phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(15):5788-5795.
- [75] LIAO H X, ZHAO M, MOLOKKEEV M S, *et al.*. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor  $RbNa_3(Li_3SiO_4)_4:Eu^{2+}$  [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(36):11728-11731.
- [76] ZHOU G J, SU B B, HUANG J L, *et al.*. Broad-band emission in metal halide perovskites: mechanism, materials, and applications [J]. *Mater. Sci. Eng. R*, 2020, 141:100548.
- [77] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, *et al.*. Sunlike white-light-emitting diodes based on zero-dimensional organic metal halide hybrids [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(36):30051-30057.
- [78] ZHAO M, LIAO H X, NING L X, *et al.*. Next-generation narrow-band green-emitting  $RbLi(Li_3SiO_4)_2:Eu^{2+}$  phosphor for backlight display application [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(38):1802489-1-7.
- [79] XIA Z G, POEPELMEIER K R. Chemistry-inspired adaptable framework structures [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2017, 50(5):1222-1230.
- [80] GAO L, YAN Q F. Recent advances in lead halide perovskites for radiation detectors [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(2):1900210-1-12.
- [81] WEI H T, FANG Y J, MULLIGAN P, *et al.*. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(5):333-339.
- [82] YANG Z Q, DENG Y H, ZHANG X W, *et al.*. High-performance single-crystalline perovskite thin-film photodetector [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(8):1704333.
- [83] LIU Y C, XU Z, YANG Z, *et al.*. Inch-size OD-structured lead-free perovskite single crystals for highly sensitive stable X-ray imaging [J]. *Matter*, 2020, 3(1):180-196.
- [84] ZHAO X, NIU G D, ZHU J S, *et al.*. All-inorganic copper halide as a stable and self-absorption-free X-ray scintillator [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(5):1873-1880.
- [85] YANG B, YIN L X, NIU G D, *et al.*. Lead-free halide  $Rb_2CuBr_3$  as sensitive X-ray scintillator [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(44):1904711-1-8.
- [86] ZHANG Y H, SUN R J, OU X Y, *et al.*. Metal halide perovskite nanosheet for X-ray high-resolution scintillation imaging screens [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2):2520-2525.
- [87] LEUTZ H, D'AMBROSIO C. On the scintillation response of  $NaI(Tl)$ -crystals [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1997, 44

- (2):190-193.
- [88] VAN LOEF E V D, DOENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.*. High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaBr<sub>3</sub> [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(10):1573-1575.
- [89] VAN LOEF E V D, DOENBOS P, VAN EIJK C W E, *et al.*. High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaCl<sub>3</sub> [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(10):1467-1468.
- [90] WANG K, ZHANG H, GU Z J. All-inorganic perovskite nanocrystal materials: new generation of scintillators for high quality X-ray imaging [J]. *Sci. Bull.*, 2019, 64(17):1205-1206.
- [91] YANG B, PAN W C, WU H D, *et al.*. Heteroepitaxial passivation of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):1989-1-10.
- [92] WANG L L, FU K F, SUN R J, *et al.*. Ultra-stable CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanosheets for X-ray imaging screen [J]. *Nano-Micro Lett.*, 2019, 11(1):52-1-8.
- [93] CAO J T, GUO Z, ZHU S, *et al.*. Preparation of lead-free two-dimensional-layered (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> perovskite scintillators and their application in X-ray imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(17):19797-19804.
- [94] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG W Z, *et al.*. Efficient and reabsorption-free radioluminescence in Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> nanocrystals with self-trapped excitons [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(11):2000195-1-9.
- [95] ZHU W J, MA W B, SU Y R, *et al.*. Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9:112.
- [96] XU L J, LIN X S, HE Q Q, *et al.*. Highly efficient eco-friendly X-ray scintillators based on an organic manganese halide [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):4329.
- [97] PETERSON B J. Infrared imaging video bolometer [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2000, 71(10):3696-3701.
- [98] BAGAVATHIAPPAN S, LAHIRI B B, SARAVANAN T, *et al.*. Infrared thermography for condition monitoring—a review [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2013, 60:35-55.
- [99] BRÜBACH J, PFLITSCH C, DREIZLER A, *et al.*. On surface temperature measurements with thermographic phosphors: a review [J]. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2013, 39(1):37-60.
- [100] JONES H G, SERRAJ R, LOVEYS B R, *et al.*. Thermal infrared imaging of crop canopies for the remote diagnosis and quantification of plant responses to water stress in the field [J]. *Funct. Plant Biol.*, 2009, 36(11):978-989.
- [101] YAKUNIN S, BENIN B M, SHYNKARENKO Y, *et al.*. High-resolution remote thermometry and thermography using luminescent low-dimensional tin-halide perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(8):846-852.



苏彬彬(1991 -),男,陕西延安人,博士研究生,2018年于西安建筑科技大学获得硕士学位,主要从事新型零维金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: 906565162@qq.com



夏志国(1979 -),男,湖北黄陂人,博士,教授,2008年于清华大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂固体发光材料和新型金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: xiazg@scut.edu.cn