高热稳定性的组胺铟基卤化物高效荧光粉

张宇^{1,2}, 杨创¹, 冯静¹, 王楠¹, 李琦², 郭枫晚^{1*}, 王娟^{1,3*}, 徐东升^{2*}

1. 湖北大学化学化工学院, 武汉 430062

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

3. 现地址: 教育部有机功能分子合成与应用重点实验室, 武汉 430062

*通讯作者, E-mail: dsxu@pku.edu.cn; wangjuan_hd@163.com; fwg@pku.edu.cn

收稿日期: 2021-03-25; 接受日期: 2021-05-21; 网络版发表日期: 2021-06-08

国家自然科学基金(编号: 22005089, 21821004), 湖北省自然科学基金(编号: 2020CFB146)和湖北省教育厅(编号: Q20201002)资助项目

摘要 金属卤化物钙钛矿半导体迷人的光电性质使其十分有潜力应用于太阳能电池、发光二极管(LED)以及激光器等领域。但Pb基钙钛矿的毒性和不稳定性, 使其难以在不同使用场景(如高温和高湿度环境)中保持长期均匀的器件性能, 阻碍了其进一步的大规模生产。通过合理设计新型低维非铅金属卤化物(LLMHs)可有效地避免这些问题。LLMHs的低维结构使其通常有着较强的激子束缚能和电声耦合作用, 为实现高效的宽带发射提供了一个良好的平台。在我们最近的工作中, 通过引入 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 作为自限域中心, 证明了在层状双元钙钛矿中同样可以实现高效的宽带发射, 但其热稳定性仍然不令人满意, 在经历热-冷循环后的荧光(PL)强度发生了17.1%~43.5%的衰减。目前, 在LLMHs中实现兼顾高荧光量子效率(PLQE)和热稳定性的宽带发射材料仍然是个挑战。因此, 本文通过引入含有咪唑环的组胺(HA^{2+})分子, 增强了有机组分间的分子间作用力和氢键作用, 并利用Sb掺杂制备了有着优异荧光性能的LLMHs: $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ (2D)和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ (0D), PLQE分别可达到58.8%和63.4%。同时, 通过监测热-冷循环时的PL强度, 我们评价了两种材料热稳定性。在经历热-冷循环后两种材料的PL强度均能保持初始值的95%以上, 显示出良好的热稳定, 证实了该策略的可行性。

关键词 固态照明, 低维非铅金属卤化物, 自限域激子, 宽带发射, 热稳定性

照明是人类社会的基本需求, 传统白炽灯仅将大约5%的电量转化为光, 即使是紧凑型节能灯(一种磷涂层气体放电管)也只有20%左右的效率。固态照明(SSL)作为一种节能环保的新兴半导体照明技术, 正在逐渐地取代低效的白炽灯光源^[1,2]。产生SSL白光的常用方法是基于紫外光或蓝紫光激发稀土三基色荧光粉的有效混合。然而, 这一技术仍存在一些无法忽视的缺点, 比如稀土元素开采困难、价格昂贵和制备需要高

温烧结等。且由于各组分间的降解速率以及荧光强度随温度的变化不同, 当面对不同的使用场景时, 很难在长期内保持均匀的性能^[3]。近年来, 以低维Pb基钙钛矿为代表的宽带发射材料已被证明十分有潜力应用于下一代照明技术^[4,5]。利用自限域激子(STEs)的强电声耦合作用和强激子束缚能, Karunadasa等人^[6]在 $(N\text{-MEDA})[\text{PbBr}_4]$ ($N\text{-MEDA}$ 为 N -甲基乙二胺)波纹状钙钛矿中实现了单源宽带白光发射, 避免了传统荧光粉

引用格式: Zhang Y, Yang C, Feng J, Wang N, Li Q, Guo F, Wang J, Xu D. High-efficiency histamine-In-based halide phosphors with excellent thermal stability. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 967–974, doi: 10.1360/SSC-2021-0069

混合策略中存在的不同组分间的自吸收、光衰减以及长时间使用后产生色差等问题^[7,8]。STE发射的光谱展宽来源于光生激子在激发态时对于弹性晶格的拖拽,而强的电声耦合作用和大的激子束缚能,保证了常温下激子能在自限域中心内稳定存在并高效复合发光^[9]。基于STE发射材料迷人的光电特性,研究者们已将其应用于SSL^[10]、闪烁体^[11]、X射线探测器^[12]等领域,但Pb基钙钛矿难以避免的毒性和不稳定性等问题阻碍了其进一步的大规模生产^[13]。

非铅卤素钙钛矿是一类新颖的环境友好型材料,其通常的设计思路之一是利用IVA族的同价金属替换 Pb^{2+} (主要包括 Sn^{2+} 和 Ge^{2+}),但该类材料往往面临易氧化的问题^[14]。另一种则是利用一价离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+)与三价离子(Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Tl^{3+})混合替代 Pb^{2+} 离子的策略,其通式为 $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_6$,该方法极大的扩展了非铅卤素钙钛矿的家族,且由于使用的金属离子有着稳定价态,往往化学稳定性更好^[15]。相对于3D钙钛矿,大型有机胺分子(RNH_3)的引入将导致降维,三维无机八面体网络的结构连通性减弱,光电特性也从离域的三维网络转向2D层状结构(或0D结构)。低介电常数的 RNH_3 包覆在无机组分的两侧(或四周),造成了量子限域与介电限制效应,因此低维金属卤化物钙钛矿通常表现出较大的激子束缚能,十分有利于STEs的形成^[16,17]。同时,许多报道证明了疏水性的 RNH_3 与无机八面体间的弱分子间作用力和氢键还会提高材料的形成能,使得LLMHs材料往往有着良好的湿度稳定性和空气稳定性^[18,19]。例如,Chen等人^[20]制备了两种0D金属卤化物 $(\text{PMA})_3\text{BiBr}_6$ 和 $(\text{PMA})_3\text{SbBr}_6$ ($\text{PMA}^+=\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{NH}_3^+$),可在空气中稳定三个月以上并分别能在 273°C 和 232°C 下不发生热解。在该体系中Bi和Sb可作为STE激子的复合中心,但探测到的宽带发射的PLQE小于1%。在我们最近的工作中,虽然已经在层状二元钙钛矿中实现了高效的宽带发射,但材料在经历热-冷循环后PL强度衰减严重,热稳定性并不令人满意^[21]。目前,在LLMHs中实现高效且稳定的宽带发射仍然很困难,基于此的研究必将推动新一代固态照明器件的发展。

因此,本文利用一种含有咪唑环的组胺(HA^{2+})分子作为A位离子,制备了两种低维非铅金属卤化物: $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ (2D) (1)和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0D) (2)。以这两种材料为基质,通过引入 Sb^{3+} 离子作为STE发光中

心,获得了优异的宽带荧光效果,PLQE可达58.8% (1)和63.4% (2)。其中波纹状 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ 材料的PLQE优于已报道的同类层状二元钙钛矿。相关的光谱学数据显示,宽带发光的来源可归因于Sb掺杂引发的STE激子的复合。同时,两种材料均有着良好的热稳定性,在经历热-冷循环后其PL强度几乎不发生衰减,明显优于最近报道的 $(\text{PEA})_4\text{NaInCl}_8$ 层状钙钛矿^[21],甚至超过沸石保护的 MAPbBr_3 钙钛矿^[22]。本工作为增强低维金属卤化物钙钛矿的PLQE和本征稳定性提供了一种可行的思路。

本文通过简单的降温结晶法制备了一种2D $(\text{HA})_2\text{-KInCl}_8$ 金属卤化物和一种0D $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 金属卤化物(详细的制备方法见支持材料),其晶胞参数如表S1所示。 HA^{2+} 作为一种大型的二价有机阳离子,较大的空间位阻使其不能填充在无机八面体网络的空隙内^[23]。在三维钙钛矿结构的基础上,A位离子 HA^{2+} 的引入会导致结构维数的降低^[24,25],根据前驱体配比的不同,可形成2D和0D两种结构。如图1a, b所示,1的晶体结构归属于正交空间群 $Pccn$,为少见的波纹状二维结构^[5,26]。无机八面体 $[\text{KCl}]^{5-}$ 和 $[\text{InCl}_6]^{3-}$ 通过共顶点的方式交替连接并沿着 $(00\bar{1})$ 晶面周期性的高低交错排

图1 (a)和(b)分别为 $(0,1,0)$ 和 $(0,0,1)$ 晶面的 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ 的晶体结构图(粉色八面体为 $[\text{InCl}_6]^{3-}$,蓝色八面体为 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$);(c)和(d)分别为 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 $(1,0,20)$ 和 $(15,0,1)$ 晶面的晶体结构图(网络版彩图)

Figure 1 Crystal structure diagram of $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ in $(0,1,0)$ (a) and $(0,0,1)$ (b) crystal planes (The pink octahedron is $[\text{InCl}_6]^{3-}$ and the blue octahedron is $[\text{NaCl}_6]^{5-}$). Crystal structure diagram of $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ in $(1,0,20)$ (c) and $(15,0,1)$ (d) crystal planes (color online).

列, HA^{2+} 分子通过氢键和分子间作用力包覆在无机层的两侧, 形成了独特的波纹状二维结构. **2** 则归属于单斜空间群 $P2_1/c$, 无机八面体 $[\text{InCl}_6]^{3-}$ 被 HA^{2+} 所分隔而孤立存在于晶格之中. 与通常的 0 维金属卤化物不同^[27,28], **2** 的无机八面体近乎排列在同一个平面上, 两个 HA^{2+} 的一端通过 $-\text{NH}_3^+$ 与八面体通过库仑力相互作用, 而另一端则通过咪唑环间的氢键作用力使得晶格稳定(图 1c, d). 相对于 PEA、丁胺、甲胺等, HA^{2+} 作为 A 位离子时更强的分子间作用力和氢键作用会提升相邻无机片层间的相互作用, 进而提升了材料的形成能和稳定性^[29]. 图 S1 显示粉末 XRD 的衍射峰与单晶结构模拟的衍射峰高度对应, 说明所得产物 **1** 和 **2** 有着良好的结晶性与相纯度. 掺杂后的粉末 XRD 图谱未观察到明显的峰位移和杂质峰, 证明 Sb^{3+} (0.90 Å) 与 In^{3+} (0.94 Å) 相似的离子半径, 使其十分适合于等价掺杂而并不容易产生晶格失配或空位缺陷^[30]. Sb 掺杂量则通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行了测定, 分别为 Sb/In: 14.4% (**1-Sb**) 和 5.9% (**2-Sb**).

首先, 我们对未掺杂的材料进行了光谱学的表征,

1 和 **2** 中均未观察到宽带发射的现象. 未掺杂时, **1** 和 **2** 有着相似的吸收光谱(图 2a, b), 吸收带边分别为 4.93 eV (**1**) 和 4.74 eV (**2**) 并伴随着一个长吸收尾可达 400 nm (图 S2a, b). 两者的发射光谱(PL)也十分相似, 均在 340 nm 激发下呈现出峰值为 420 nm 的不对称发射峰(发射峰右侧带有较长拖尾). 但遗憾的是, 两者发射的 PLQE 均低于 1%. 如图 S3, 时间分辨的 PL (TRPL) 光谱表明, **1** 和 **2** 在不同发射位置的荧光寿命均在纳秒级(平均寿命约 5~15 ns). 为了进一步确定 PL 的来源, 我们对有机组分 HACl_2 的光谱学特性进行了监测, 发现 **1** 和 **2** 的吸收、PL 的峰形与峰位均与 HACl_2 高度相似(图 2a, b 和图 S4), 寿命光谱也处在相同的量级(图 S5). 所以, 未掺杂的 **1** 和 **2** 所探测到的 PL 峰应归属于有机组分 HA^{2+} 本征荧光的贡献. 类似的现象, 在其它 3D 和 2D 的 In 基钙钛矿中也出现过^[22,29]. 虽然 HA 引入后, 结构维数降低, 无机八面体已经发生扭曲而非完美的中心对称八面体(图 S6), 并不存在宇称跃迁禁阻的限制. 但激发态时, $[\text{InCl}_6]^{3-}$ 通常发生非姜-泰勒式的扭曲, 激发态的能级相对于基态平衡位置的偏移很大, 造成激发态能级

图 2 (a)和(b)分别为掺杂前 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的吸收, 激发与发射光谱; (c)为掺杂后 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 的吸收和激发光谱; (d)和(e)分别为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 在不同激发波长下的发射光谱; (f)为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 的时间分辨荧光光谱 (网络版彩图)

Figure 2 Absorption, excitation and emission spectra of undoped $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8$ (a) and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b). (c) Optical absorption and excitation spectra of doped $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$. (d, e) Wavelength-dependent PL spectra of $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$. (f) PL intensity decay curves of $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ (color online).

曲线与基态能级曲线存在交叉点, 这意味着激子复合主要通过发射声子的非辐射复合的形式进行^[21,31].

Sb³⁺掺杂后, **1-Sb**和**2-Sb**在278~395 nm附近引入了新的吸收峰, 其吸收带边相对于纯相的**1**和**2**均发生了红移(图2c), 对应的带边拟合值分别为3.21 (**1-Sb**)和3.18 eV (**2-Sb**)(图S2c, d). 令人满意的是, 掺杂后的**1-Sb**和**2-Sb**分别在510 (绿光)和545 nm (黄绿色光)周围呈现出明亮的宽带发射(330 nm激发下的半峰宽FWHM依次为90.9和103.5 nm)并伴随着巨大斯托克斯位移(**1-Sb**约125 nm, **2-Sb**约155 nm), 表现出STE辐射发射的特征(图2d, e)^[32,33]. 在未对掺杂量及缺陷态进行优化的情况下, **1-Sb**和**2-Sb**的PLQE均显示出了巨大的提升, 分别为58.8%和63.4% (图S7, 8). 其中**1-Sb**的PLQE值优于已报道的其他层状双元钙钛矿, 为该类材料在常温常压下的最高值^[21,34]. 图S9和S10直观的呈现了在微米级尺寸下晶体表面的荧光成像, 即使在非常微弱的激光功率下, 其荧光仍然十分均匀的分布在晶体的表面, 这说明了Sb掺杂时替换In³⁺位置的随机性与均匀性. Sb掺杂的均一性进一步通过能量色散X射线光谱法(EDX)的元素分布图谱进行了证实(图

S11, 12). 随着激发波长(或发射波长)的连续变化(图2d, e和图S13), 对应发射光谱(或激发光谱)仅存在强度的变化而无峰形和峰位的改变, 这说明**1-Sb**和**2-Sb**的PL在整个宽光谱发射范围内均遵循着相同的机制. **1-Sb**和**2-Sb**室温下的PL衰减曲线如图2f所示, 均为单指数衰减的长寿命, 分别为1.7和2.5 μ s, 类似于已报道的自限域钙钛矿材料, 可归因于STE激子的贡献^[35,36].

1-Sb和**2-Sb**温度依赖的PL光谱(图3a, b)显示在整个PL谱内仅存在一个发射峰, 意味着不存在结构相变. 随着温度从130 K升高到290 K, PL强度逐渐降低, 这是由于高温有助于声子相关的非辐射复合过程. 通过拟合PL积分强度与温度的曲线可得到**1-Sb**和**2-Sb**的激子束缚能(E_b), 分别为138.3和160.8 meV (图3c), 确保了STE激子能在室温下(~26 meV)稳定存在. 同时, 通过拟合半峰宽与温度的曲线, 可以得到**1-Sb**与**2-Sb**的黄昆因子(S)分别为29.7和37.0 (图3d), 反映了材料的强电声耦合作用. 相对于2D 结构的**1-Sb**, 0D **2-Sb**的 E_b 和 S 值更高, 这可能是由于低维材料有着更强的量子限域效应所引起的^[37]. 相对于纯相材料, Sb掺杂带来的杂质能级使得带隙减小, 引入的杂质吸收与宽带

图 3 (a)和(b)分别为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 温度依赖的PL光谱 ($E_x=346$ nm); (c)为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 的积分PL强度与温度的函数; (d)为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 温度依赖的荧光FWHM的拟合曲线 (网络版彩图)

Figure 3 (a, b) Temperature-dependent PL spectra of $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$. (c) Integrated PL intensity as a function of temperature for $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$. (d) The fitted curve of temperature-dependent FWHM for $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ (color online).

图 4 (a)和(c)分别为 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 的温度依赖的 PL 伪彩图, 包括加热和冷却两个过程; (b)和(d)分别为热-冷循环时 $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ 和 $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ 的 PL 强度相对于初始值的百分比 (网络版彩图)

Figure 4 Pseudo-color images of the temperature-dependent PL for $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ (a) and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ (c), including two processes of heating-up and cooling-down, respectively. Percentage of PL intensity of $(\text{HA})_2\text{KInCl}_8\text{-Sb}$ (b) and $(\text{HA})_2\text{InCl}_7\cdot\text{H}_2\text{O-Sb}$ (d) relative to the initial value (color online).

STE 发射的激发光谱良好对应, 暗示 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 可能成为了新的自限域复合中心. 而根据之前的报道, 金属卤化物材料中 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体在激发态时通常会产生姜-泰勒式的扭曲, 使激发态下的离子偏离基态平衡位, 随后以辐射复合的形式弛豫并产生宽带荧光发射^[21,31].

借助 FLS-980 相关的变温附件系统, 我们对 **1-Sb** 和 **2-Sb** 的热稳定性进行了评价, 两者的热重曲线如图 S14 所示. 值得注意的是, 由于 **0 维 2-Sb** 的结构中带有晶格水, 所以我们对 **2-Sb** 粉末样进行了预处理 (120 °C 下敞口恒温两小时脱水). 晶格水的脱去使得 PL 的峰位发生了 28 nm 的红移 (图 S15a), 但 PLQE 的损失不到 1%, 为 62.8% (图 S16), 图 S15b 也形象的指示了脱水前后的荧光颜色变化. 荧光峰的位移可能与 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体晶体场环境的改变有关^[27]. 如图 4a, c, 随着温度的升高, 晶格振动加剧, 激子发生热解的概率增高, 将导致更多的非辐射跃迁, 材料的 PL 强度均有不同程度的减弱. 已报道的许多杂化钙钛矿材料, 如 $\text{MAPbBr}_3@ \text{AlPO-5}$, $(\text{PEA})_4\text{NaInCl-Sb}$ 和 $(\text{PEA})_2\text{CsNaInCl}_7\text{-Sb}$ 等, 其在 120 °C 时的 PL 强度仅能维持不到初始值的 15%

(395 K 相对于 305 K 时的 PL 强度占比), 并且在经历热-冷循环后的 PL 强度会产生 20% 左右的衰减 (表 1)^[21,22,38]. 不同的是, **1-Sb** 在 120 °C 时的荧光强度为初始强度的 29.1%, 而在经历热-冷循环后的 PL 强度无显著衰减 (图 4b). 有机组分占比更高的 **0 维 2-Sb** 金属卤化物 120 °C 时 PL 强度能保持 66.1%, 热-冷循环后的 PL 强度也能维持在 95% 以上 (图 4d). **1-Sb** 和 **2-Sb** 均高温下保持着较高的 PL 强度, 可归因于两者较大的激子束缚能, 使得激子更易在高温下稳定. 同时, HA^{2+} 的引入有助于增强有机组分间的分子间作用力和氢键, 使得结构不容易在高温下崩塌, 保证了良好的热-冷循环稳定性^[39,40].

1-Sb 和 **2-Sb** 良好的热稳定性、大的斯托克斯位移和高 PLQY 使其有潜力应用于白光 LED (WLED). 为了证明这一点, 我们将 **1-Sb** (CIE: 0.237, 0.427) 粉末与市售的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (CIE: 0.149, 0.108) 荧光粉和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CIE: 0.646, 0.353) 荧光粉混合. 通过红/绿/蓝三色间的组分控制, 得到了一种优异的白光发射荧光粉 (CIE: 0.287, 0.367), 其 PL 光谱如图 5 所示. 白光

表 1 不同杂化钙钛矿的光物理性质和热稳定性(I_{T_2} 和 I_{T_1} 分别是395 K和305 K时的PL强度, I_1 和 I_0 分别为热-冷循环前后的PL强度. PEA为苯乙胺, PMA为苯甲胺, MA为甲胺, MAPbBr₃@AlPO-5为钙钛矿-沸石复合材料)

Table 1 Photophysical properties and thermal stability of different hybrid perovskites (I_{T_2} and I_{T_1} are the PL intensities at 395 K and 305 K, respectively. I_1 and I_0 are the PL intensity before and after heating-cooling cycle. PEA=phenethylamine, PMA=phenylmethylammonium, MA=methylamine and MAPbBr₃@AlPO-5 is perovskite-zeolite composite)

Material	Structural dimension	PL wavelength (nm)	FWHM (nm)	Stokes shift (nm)	PLQE (%)	I_{T_2}/I_{T_1} (%) (395 K /305 K)	I_1/I_0 (%)
(HA) ₂ KInCl ₈ -Sb	2D	510	91	125	58.8	29.5	99.5
(HA) ₂ InCl ₇ ·H ₂ O-Sb	0D	545	104	155	63.4	71.5	96.4
(PEA) ₄ NaInCl ₈ -Sb	2D	555	141	>200	48.7	~2.8	82.9
(PEA) ₂ CsNaInCl ₇ -Sb	2D	676	220	>200	29.3	~4.2	56.5
(PMA) ₃ SbBr ₆	0D	625	175	>200	<1	~70.0	—
MAPbBr ₃	3D	524	22	<10	37.2	~11.4	~15.6
MAPbBr ₃ @AlPO-5	3D	524	<50	<10	18.2	~11.2	80

图 5 (a) WLED的发射光谱(插图365 nm紫外灯下混合荧光粉的发光照片和封装制作的WLED器件照片); (b) 1-Sb(绿光), BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(蓝光), CaAlSiN₃:Eu²⁺(红光)和WLED的CIE色坐标 (网络版彩图)

Figure 5 (a) Emission spectrum of the WLED (The insets are the photographs of the fabricated WLED after encapsulation). (b) CIE diagram of 1-Sb (green), BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (blue), CaAlSiN₃:Eu²⁺ (red) and a WLED device (color online).

发射荧光粉被进一步的封装在了365 nm UV-LED芯片上. 在 $U=3$ V和 $I=100$ mA时,产生明亮的冷白光发射,光效为20.13 lm/W, 相对色温为6521 K,证明了本文材料在WLED领域的应用潜力.

本文通过引入含咪唑环的HA²⁺作为A位离子,成功制备结构新颖的2D和0D金属卤化物,两者均显示出优异荧光量子效率,其中2D 1-Sb的PLQE为层状双

元钙钛矿材料的最优值, 证明了在In基金属卤化物中, Sb掺杂策略的可行性. 同时, 1-Sb和2-Sb金属卤化物均有着良好的热稳定性, 在经历热-冷循环之后, 结构不易发生坍塌, 荧光强度可以近乎恢复. 我们相信, 本工作进一步促进了对低维非铅金属卤化物的荧光性和热稳定性的探索, 为发现更多有望应用于固态照明的高效发射体提供了新的路径与思路.

补充材料

本文的补充材料见网络版chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 George NC, Denault KA, Seshadri R. *Annu Rev Mater Res*, 2013, 43: 481–501
- 2 Bergh A, Craford G, Duggal A, Haitz R. *Phys Today*, 2001, 54: 42–47

- 3 Humphreys CJ. *MRS Bull*, 2008, 33: 459–470
- 4 Smith MD, Karunadasa HI. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 619–627
- 5 Dohner ER, Jaffe A, Bradshaw LR, Karunadasa HI. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13154–13157
- 6 Dohner ER, Hoke ET, Karunadasa HI. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1718–1721
- 7 Wang Y, Zhu G, Xin S, Wang Q, Li Y, Wu Q, Wang C, Wang X, Ding X, Geng W. *J Rare Earths*, 2015, 33: 1–12
- 8 Nakamura S, Mukai T, Senoh M. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 1687–1689
- 9 Liang Y, Zang Y, Huang X, Tian C, Wang X, Cui T. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 8984–8991
- 10 Adjokatse S, Fang HH, Loi MA. *Mater Today*, 2017, 20: 413–424
- 11 Morad V, Shynkarenko Y, Yakunin S, Brumberg A, Schaller RD, Kovalenko MV. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9764–9768
- 12 Wei W, Zhang Y, Xu Q, Wei H, Fang Y, Wang Q, Deng Y, Li T, Gruverman A, Cao L, Huang J. *Nat Photon*, 2017, 11: 315–321
- 13 Babayigit A, Duy Thanh D, Ethirajan A, Manca J, Muller M, Boyen HG, Conings B. *Sci Rep*, 2016, 6: 18721
- 14 Ke W, Kanatzidis MG. *Nat Commun*, 2019, 10: 965
- 15 Wolf NR, Connor BA, Slavney AH, Karunadasa HI. *Angew Chem Int Ed*, 2021, doi:10.1002/anie.202016185
- 16 Zhang J, Qin J, Wang M, Bai Y, Zou H, Keum JK, Tao R, Xu H, Yu H, Haacke S, Hu B. *Joule*, 2019, 3: 3061–3071
- 17 Kamminga ME, Fang HH, Filip MR, Giustino F, Baas J, Blake GR, Loi MA, Palstra TTM. *Chem Mater*, 2016, 28: 4554–4562
- 18 Vasileiadou ES, Wang B, Spanopoulos I, Hadar I, Navrotsky A, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 2523–2536
- 19 Li Z, Li Y, Liang P, Zhou T, Wang L, Xie RJ. *Chem Mater*, 2019, 31: 9363–9371
- 20 Chen D, Dai F, Hao S, Zhou G, Liu Q, Wolverton C, Zhao J, Xia Z. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 7322–7329
- 21 Zhang Y, Liu X, Sun H, Zhang J, Gao X, Yang C, Li Q, Jiang H, Wang J, Xu D. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7587–7592
- 22 Wang P, Wang B, Liu Y, Li L, Zhao H, Chen Y, Li J, Liu SF, Zhao K. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 23100–23106
- 23 Mao L, Stoumpos CC, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1171–1190
- 24 Hu J, Yan L, You W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802041
- 25 Quan LN, García de Arquer FP, Sabatini RP, Sargent EH. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801996
- 26 Yuan Z, Zhou C, Messier J, Tian Y, Shu Y, Wang J, Xin Y, Ma B. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 2009–2015
- 27 Han P, Luo C, Yang S, Yang Y, Deng W, Han K. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 12709–12713
- 28 Ju MG, Dai J, Ma L, Zhou Y, Zeng XC. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10456–10463
- 29 Stoumpos CC, Cao DH, Clark DJ, Young J, Rondinelli JM, Jang JJ, Hupp JT, Kanatzidis MG. *Chem Mater*, 2016, 28: 2852–2867
- 30 Liu X, Xu X, Li B, Yang L, Li Q, Jiang H, Xu D. *Small*, 2020, 16: 2002547
- 31 Luo J, Wang X, Li S, Liu J, Guo Y, Niu G, Yao L, Fu Y, Gao L, Dong Q, Zhao C, Leng M, Ma F, Liang W, Wang L, Jin S, Han J, Zhang L, Etheridge J, Wang J, Yan Y, Sargent EH, Tang J. *Nature*, 2018, 563: 541–545
- 32 Yang B, Mao X, Hong F, Meng W, Tang Y, Xia X, Yang S, Deng W, Han K. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 17001–17006
- 33 Zhang R, Mao X, Yang Y, Yang S, Zhao W, Wumaier T, Wei D, Deng W, Han K. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2725–2729
- 34 Mao L, Teicher SML, Stoumpos CC, Kennard RM, DeCrescent RA, Wu G, Schuller JA, Chabynyc ML, Cheetham AK, Seshadri R. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19099–19109
- 35 Gray MB, Hariyani S, Strom TA, Majher JD, Brgoch J, Woodward PM. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 6797–6803
- 36 Zeng R, Zhang L, Xue Y, Ke B, Zhao Z, Huang D, Wei Q, Zhou W, Zou B. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 2053–2061
- 37 Takagahara T, Takeda K. *Phys Rev B*, 1992, 46: 15578–15581
- 38 McCall KM, Morad V, Benin BM, Kovalenko MV. *ACS Mater Lett*, 2020, 2: 1218–1232
- 39 Ren H, Yu S, Chao L, Xia Y, Sun Y, Zuo S, Li F, Niu T, Yang Y, Ju H, Li B, Du H, Gao X, Zhang J, Wang J, Zhang L, Chen Y, Huang W. *Nat Photonics*, 2020, 14: 154–163
- 40 Chaudhary B, Koh TM, Febriansyah B, Bruno A, Mathews N, Mhaisalkar SG, Soci C. *Sci Rep*, 2020, 10: 429

High-efficiency histamine-In-based halide phosphors with excellent thermal stability

Yu Zhang^{1,2}, Chuang Yang¹, Jing Feng¹, Nan Wang¹, Qi Li², Fengwan Guo^{1*}, Juan Wang^{1,3*}, Dongsheng Xu^{2*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China

² College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

³ Present address: Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Ministry of Education of China, Wuhan 430062, China

*Corresponding authors (email: dsxu@pku.edu.cn; wangjuan_hd@163.com; fwg@pku.edu.cn)

Abstract: Metal halide perovskite semiconductors with attractive optoelectronic properties have potential applications in solar cells, light-emitting diodes (LEDs) and lasers. However, the toxicity and instability of Pb-based perovskites make them difficult to maintain long-term and uniform device performances in different environments (such as high temperature and humidity), hindering their further large-scale fabrication. These problems can be avoided by a reasonable design of novel low-dimensional lead-free metal halides (LLMHs). LLMHs with a low-dimensional structure provide a promising platform to achieve efficient broadband emission, especially considering their large exciton binding energy and strong electron-phonon coupling. In our recent studies, we have achieved efficient broadband emission in layered Na-In halide perovskites, demonstrating the feasibility of the Sb doping strategy. However, their thermal stability remains unsatisfactory, because their photoluminescence (PL) intensity decreases by 17.1%–43.5% after the heating-cooling cycle. For LLMHs, it is still a challenge to obtain broadband emission that combines high photoluminescence quantum efficiency (PLQE) and thermal stability. Hence, utilizing the Sb³⁺ doped LLMHs of (HA)₂KInCl₈-Sb (2D) and (HA)₂InCl₇·H₂O-Sb (0D) (HA²⁺=histamine) with PLQE of 58.8% and 63.4%, respectively. The van der Waals forces and hydrogen bonding of organic components can be enhanced by using HA²⁺ as A-site organic cations. By monitoring the fluorescence intensity during the heating-cooling cycles, we evaluated the thermal stability of two materials. They have excellent thermal stability and can maintain more than 95% PL intensity (relative to initial intensity) after the heating-cooling cycles, demonstrating the feasibility of this strategy.

Keywords: solid-state lighting, low-dimensional lead-free metal halides, self-trapped excitons, broadband emission, thermal stability

doi: [10.1360/SSC-2021-0069](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0069)