

# ACROSS THE UNIVERSE OF LUMINESCENT METAL HALIDES

A thesis submitted to attain the degree of DOCTOR OF SCIENCES  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
VIKTORIIA MORAD  
Msc ETH Chemistry, ETH Zurich  
born on 22.11.1993  
Citizen of Ukraine

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Maksym V. Kovalenko, examiner  
Prof. Dr. Athina Anastasaki, co-examiner  
Dr. Dmitry Dirin, co-examiner

## Summary

Ionic salts with metal halide (Cl, Br, I) anionic sublattice and inorganic (e.g., alkali metal) or bulky organic cationic sublattice are recently increasingly utilized as functional materials due to their opto-electronic properties. Crystal and electronic structures of these metal halide ionic salts span across three-dimensional (3D) semiconductors, layered semiconductors and lower-dimensional materials with self-trapped excitons. Such variability stems from halide atoms ability to be both terminal and bridging ligands. Anionic metal halide sublattice defines electronic properties, while cationic sublattice templates anionic sublattice arrangement.

When cationic sublattice is comprised of separating bulky organic molecules, anionic sublattice forms as isolated centers with halides being terminal ligands. Major part of this work explores such zero-dimensional (0D) salts with optically active metal halide centers, where metal has  $ns^2$  electron configuration (Sn, Pb, Sb, etc.). We find optical properties to be strongly dependent on several key parameters: nature of the metal, energy alignment between metal and halide states, phonon-exciton coupling, structural changes between ground and excited state. Owing to this broad parametric space, luminescence of  $ns^2$  metal halides can be tuned over the whole visible spectra. Heavy atoms, such as Pb, ensure high energy blue-green emission, smaller Sn and Sb resulting in compounds with green, yellow, orange and deep red emission with variable peak broadness and Stokes shift. We further use the structure-property relationship to shape luminescence of 0D metal halides and exploit them in unconventional applications, such as heavy radiation detection or remote temperature sensing. In heavy radiation detection application, localized excitation and emission of 0D lead(II) halide salts ensures high spatial resolution in imaging experiments, challenging commercial scintillation screens made of ZnS semiconductor. Strong phonon-exciton coupling in 0D Sb(III) halides leads to thermal sensitivity of the luminescence, which is the cornerstone principle of the remote thermography. Low lattice formation energy allows for crystallization of smooth thin films that combine high thermometric precision ( $0.03\text{-}0.04\text{ K}^{-1}$  in the  $200\text{-}450\text{ K}$  range) and high spatial resolution ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) in remote temperature imaging experiment.

In a stark contrast to ions with  $ns^2$  electronic configuration, optical properties are less tunable in d-metal (i.e., Mn) halides with metal-centered excitation and emission. Part of this thesis is a project exploring Mn(II)-based 0D tetrahedral metal halide ionic salts and their green emission. Prime motivation behind this study is a search for narrow green emitters for display technology. Mn(II)-based green emission satisfies many requirements for green display phosphors: narrow (40-60 nm width) and tunable PL (500-550 nm) allowing to precisely match color filters. However, we find two major roadblocks of Mn(II)-based phosphors: low absorption coefficient in the blue region ( $0.5\text{-}55\text{ cm}^{-1}$ ) and slow, millisecond-range emission, both stemming from forbidden d-d transition.

Part of this thesis explores metal halide salts beyond 0D. Lead halide 3D semiconductors with a formula  $\text{APbX}_3$  (A = Cs, methylammonium, formamidinium; X = Cl, Br, I) and perovskite structure (LHP) are in the spotlight for their unique electronic properties, i.e., defect tolerance, composition-dependent band gap. Colloidal LHP nanocrystals (NCs), readily prepared at room temperature, possess narrow and efficient photoluminescence under various excitation sources (UV, hard radiation, electrically driven) as a result of de-

fect tolerance. They hold great promise for various applications, most prominently display and quantum technologies. The big challenge in LHP NCs is to prevent their degradation, chiefly in humid conditions. Degradation is expedited by the lattice softness, culminating for so-called hybrid organic inorganic (MA or, FA) compositions. Compared to conventional semiconductors, colloidal capping ligands to LHP surface bind not in covalent but ionic way. We explored atomistic insights into ligand binding and packing on the LHP surface in order to design and synthesize a well-suited ligand binding group. We find that the most suited match for LHP surface is a zwitterionic phosphoethanolamine, which substitutes A (with amine) and X (with phosphate) sites in  $APbX_3$ . Strong binding allowed for capping ligands' tails variability and subsequent NCs colloids transfer from common nonpolar solvents (e.g., hexanes) into polar solvents, like acetone or alcohols. LHP NCs capped with improved ligands display long-term stability both in concentrated and extremely diluted (single-dot level) colloids, as well as in films (PLQY above 96% for over 100 days).

## Zusammenfassung

Ionische Salze mit einem anionischen Gitter aus Metallhalogeniden (Cl, Br, I) und einem anorganischen (z. B. Alkalimetall) oder sperrigen organischen Kationen werden in letzter Zeit aufgrund ihrer opto-elektronischen Eigenschaften zunehmend als Funktionsmaterialien eingesetzt. Die kristallinen und elektronischen Strukturen dieser ionischen Salze von Metallhalogeniden reichen von dreidimensionalen (3D) Halbleitern über geschichtete Halbleiter bis hin zu niederdimensionalen Materialien mit selbstgefangenen Exzitonen. Diese Variabilität ergibt sich aus der Fähigkeit der Halogenidatome, sowohl endständige als auch verbrückende Liganden zu sein. Das anionische Metallhalogenid-Untergitter bestimmt die elektronischen Eigenschaften, während das kationische Untergitter die Anordnung des anionischen Untergitters vorgibt.

Wenn das kationische Untergitter aus sich trennenden sperrigen organischen Molekülen besteht, bildet sich das anionische Untergitter als isolierte Zentren mit Halogeniden als endständigen Liganden. Der Hauptteil dieser Arbeit untersucht solche nulldimensionalen (0D) Salze mit optisch aktiven Metallhalogenidzentren, bei denen das Metall eine  $ns^2$ -Elektronenkonfiguration hat (Sn, Pb, Sb usw.). Wir stellen fest, dass die optischen Eigenschaften stark von mehreren Schlüsselparametern abhängen: Art des Metalls, Energieausrichtung zwischen Metall- und Halogenidzuständen, Phononen-Exzitonen-Kopplung, strukturelle Änderungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Aufgrund dieses breiten Parameterraums kann die Lumineszenz von  $ns^2$ -Metallhalogeniden über das gesamte sichtbare Spektrum hinweg eingestellt werden. Schwere Atome wie Pb sorgen für eine energiereiche blau-grüne Emission, während kleinere Sn- und Sb-Atome zu Verbindungen mit grüner, gelber, oranger und tieferer Emission mit variabler Peak-Breite und Stokes-Verschiebung führen. Wir nutzen die Struktur-Eigenschafts-Beziehung, um die Lumineszenz von 0D-Metallhalogeniden zu optimieren und sie für unkonventionelle Anwendungen wie die Erkennung schwerer Strahlung oder die Fernerkundung der Temperatur zu nutzen. Bei der Detektion schwerer Strahlung sorgt die lokalisierte Anregung und Emission von 0D-Blei(II)-Halogenidsalzen für eine hohe räumliche Auflösung bei bildgebenden Experimenten, was eine Herausforderung für kommerzielle Szintillationsschirme aus ZnS-Halbleitern darstellt. Die starke Phononen-Exzitonen-Kopplung in 0D-Sb(III)-Halogeniden führt zu einer thermischen Empfindlichkeit der Lumineszenz, die das Grundprinzip der Fernthermografie darstellt. Eine niedrige Gitterbildungsenergie ermöglicht die Kristallisation glatter dünner Filme, die eine hohe thermometrische Präzision (0.03-0.04 K<sup>-1</sup> im Bereich von 200-450 K) und eine hohe räumliche Auflösung (1  $\mu\text{m}$ ) in einem Fernthermographie-Experiment kombinieren.

Im Gegensatz zu Ionen mit  $ns^2$ -Elektronenkonfiguration sind die optischen Eigenschaften von d-Metallhalogeniden (z. B. Mn) mit metallzentrierter Anregung und Emission weniger gut einstellbar. Ein Teil dieser Arbeit ist ein Projekt zur Erforschung von Mn(II)-basierten 0D-tetraedrischen Metallhalogenid-Ionensalzen und ihrer grünen Emission. Hauptmotivation für diese Studie ist die Suche nach schmalen grünen Emittlern für die Displaytechnologie. Grüne Emission auf Mn(II)-Basis erfüllt viele Anforderungen an grüne Display-Leuchtstoffe: schmal (40-60 nm Breite) und abstimmbare Photolumineszenz (500-550 nm), das eine präzise Anpassung an Farbfilter ermöglicht. Allerdings gibt es zwei große Hindernisse bei Mn(II)-basierten Leuchtstoffen: ein niedriger Absorptionskoeffizient im blauen Bereich (0.5-55  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine langsame Emission im Millisekunden Bereich, die beide auf den

verbotenen d-d-Übergang zurückzuführen sind.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit erforscht Metallhalogenidsalze jenseits von OD. Bleihalogenid-3D-Halbleiter mit der Formel  $APbX_3$  ( $A = Cs$ , Methylammonium, Formamidinium;  $X = Cl, Br, I$ ) und Perowskit-Struktur (LHP) stehen wegen ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften, d. h. Defekttoleranz, zusammensetzungsabhängige Bandlücke, im Rampenlicht. Kolloidale LHP-Nanokristalle (NCs), die leicht bei Raumtemperatur hergestellt werden können, besitzen aufgrund ihrer Defekttoleranz eine schmale und effiziente Photolumineszenz unter verschiedenen Anregungsquellen (UV, harte Strahlung, elektrisch angetrieben). Sie sind vielversprechend für verschiedene Anwendungen, vor allem in der Display- und Quantentechnologie. Die große Herausforderung bei LHP-NCs besteht darin, ihre Degradation zu verhindern, vor allem unter feuchten Bedingungen. Die Degradation wird durch die Weichheit des Gitters beschleunigt, was zu sogenannten hybriden organisch-anorganischen (MA oder FA) Zusammensetzungen führt. Im Vergleich zu konventionellen Halbleitern binden kolloidale Liganden an der LHP-Oberfläche nicht auf kovalente, sondern auf ionische Weise. Wir haben atomistische Einblicke in die Ligandenbindung und -packung auf der LHP-Oberfläche erforscht, um eine gut geeignete Ligandenbindungsgruppe zu entwickeln und zu synthetisieren. Wir fanden heraus, dass ein zwitterionisches Phosphoethanolamin, das die A- (durch Amin) und X- (durch Phosphat) Stellen in  $APbX_3$  ersetzt, am besten zur LHP-Oberfläche passt. Die starke Bindung ermöglichte die Variabilität der Ligandenschwänze und den anschließenden Transfer der NC-Kolloide von üblichen unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan) in polare Lösungsmittel wie Aceton oder Alkohole. LHP-NCs, die mit verbesserten Liganden verkappt sind, zeigen Langzeitstabilität sowohl in konzentrierten und extrem verdünnten (Einzelpunktniveau) Kolloiden als auch in Filmen (PLQY über 96 % für über 100 Tage).