

文章编号: 1000-7032(2023)03-0528-09

# Cu基金属卤化物发光材料( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>及其全光谱照明应用

黄敬龙<sup>1</sup>, 金建策<sup>1</sup>, 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, 广东省特种光纤材料与器件工程技术研究开发中心, 广东广州 510641;  
2. 华南理工大学物理与光电学院, 广东广州 510641)

**摘要:** 铜(I)基金属卤化物作为新一代环境友好的发光材料受到了研究者的广泛关注。本文采用溶剂辅助结晶法设计制备了一种新型零维金属卤化物发光材料( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>。在365 nm激发下, 该化合物呈现出半峰宽为346 nm的超宽带橙红色发射, 光致发光量子产率为42.6%。基于低温光谱、激发波长依赖的发射光谱和理论计算研究表明, 峰值700 nm处的超宽带发射来自于Cu<sup>+</sup>离子3d轨道和Br<sup>-</sup>离子4p轨道间相互作用形成的简并能级。在低温下, ( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>的晶格畸变导致能级的简并度降低, 其荧光发射包含峰值为629 nm和735 nm的两个发射带。在高能激发下, 电子跃迁到( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>的更高能级S<sub>3</sub>而带来的发射与77 K下观测到的480 nm处的发射峰相对应。采用( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>制备的白光发光二极管(LED)器件的显色指数高达90.6, 表明其在全光谱照明领域具有潜在的应用前景。

**关键词:** 零维结构; Cu基金属卤化物; 全光谱照明

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220338

## Cu(I)-based Metal Halide Luminescence Material ( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> for Full-spectrum Lighting Application

HUANG Jinglong<sup>1</sup>, JIN Jiancte<sup>1</sup>, SU Binbin<sup>1</sup>, XIA Zhiguo<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, Guangdong Engineering Technology Research and Development Center of Special Optical Fiber Materials and Devices, 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:** Cu(I)-based metal halides, as a new generation of environment-friendly luminescent materials, have attracted extensive attention. Herein, a novel zero-dimensional Cu(I)-based metal halide ( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> was prepared by solution assisted crystallization method. Under 365 nm excitation, ( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> single crystal exhibits ultra-broadband orange red emission with the full width at half maximum of 346 nm and the photoluminescence quantum yield of 42.6%. Theoretical calculation and experimental studies on the low temperature and excitation-dependent emission spectra show that the ultra-broadband emission peaking at 700 nm is derived from the formation of a degenerate energy level by the interaction between the 3d orbital of the Cu<sup>+</sup> ion and the 4p orbital of the Br<sup>-</sup> ion. At low temperature, the degeneracy of the energy level is reduced due to the lattice distortion, and the emission peak at 700 nm is split into two emission peaks at 629 nm and 735 nm, respectively. In addition, the electron is excited to a higher energy level of S<sub>3</sub> for ( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> under high energy excitation, which corresponds to the emission

收稿日期: 2022-09-19; 修订日期: 2022-10-06

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

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

peak at 480 nm observed at 77 K. The white light-emitting diode (LED) device prepared using  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  possesses a color rendering index as high as 90.6, indicating their potential application in the field of full-spectrum lighting.

**Key words:** zero-dimensional structure; Cu-based metal halides; full-spectrum lighting

## 1 引言

基于白光发光二极管(LED)的固态照明技术具有高效、节能、环保以及结构紧凑等优点,被认为是未来一代绿色照明技术<sup>[1-5]</sup>。目前,在固态照明领域制造全光谱白光LED(显色指数,  $R_a > 90$ )所采用的红光材料主要以氮化物荧光粉(如  $CaAl-SiN_3:Eu^{2+}$ )和以  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  为代表的氟化物荧光粉为主<sup>[6-8]</sup>。然而,氮化物和氟化物荧光粉的合成条件比较苛刻,例如氮化物荧光粉需要在高温高压条件下合成,而氟化物荧光粉的合成不可避免地需要使用剧毒和强腐蚀性的无水氢氟酸(HF)作为原料<sup>[9-12]</sup>。因此,探索氮化物和氟化物传统荧光粉之外的新型红光发射材料一直是发光材料领域的挑战之一。

零维(0D)金属卤化物作为一类新兴的发光材料,通常具有高效的发光量子效率和自陷激子带来的宽带发射,在LED照明领域具有重要的应用价值<sup>[1]</sup>。近年来,以Cu(I)基全无机和杂化材料为代表的金属卤化物成为新一代环境友好的发光材料,受到了研究者的广泛关注,它们具有可低成本液相合成、结构和颜色可调及发光效率高等优点,在固态照明领域展现出潜在的应用前景<sup>[13-15]</sup>。1990年,Ford课题组详细地研究了Cu(I)基团簇金属卤化物的发光特性,为Cu(I)基发光材料的发展奠定了基础<sup>[16-17]</sup>。近年来,Li课题组专注于Cu(I)基团簇金属卤化物发光材料的研究,通过选择不同的有机阳离子构筑了大量高效、颜色可调的Cu(I)基团簇金属卤化物,例如黄光发射的  $Cu_4I_4(3-bzo-py)_4$  和橙光发射的  $Cu_4I_4(prbi)_4$  零维团簇金属卤化物以及蓝光发射的  $CuI(py)$  一维(1D)金属卤化物<sup>[18-20]</sup>。最近,以  $Cs_3Cu_2I_5$  为代表的全无机Cu基金属卤化物因其高光致发光量子产率(PLQY)、高稳定性以及强X射线吸收,在LED和X射线探测领域表现出潜在的应用价值<sup>[21]</sup>。我们课题组最近也报道了多例Cu(I)基化合物。包括  $(C_{12}H_{24}O_6)_2Na_2(H_2O)_3Cu_4I_6$  和  $(C_{12}H_{24}O_6)CsCu_2Br_3$  等。0D  $(C_{12}H_{24}O_6)_3Cu_4I_6$  在蓝光激发下呈现出高效的绿光

发射(536 nm),PLQY高达91.8%。此外,该化合物具有良好的稳定性,在85%湿度和85℃条件下,168 h内其荧光强度仍然能维持初始荧光强度的78.4%。优异的光学特性使其在固态照明领域具有潜在的优势。其中,  $(C_{12}H_{24}O_6)_2Na_2(H_2O)_3-Cu_4I_6$  还可以通过3D打印技术制成圆晶片,所封装的白光LED器件具有优异的特性,在20 mA的驱动电流下,其色温为5 859 K,显色指数高达89.6,发光效率为156 lm/W<sup>[22]</sup>。而一维  $(C_{12}H_{24}O_6)-CsCu_2Br_3$  化合物在紫外光激发下呈现出明亮的单一基质白光发射,PLQY高达78.3%。采用该化合物封装的器件的显色指数也达到了73.7<sup>[23]</sup>。因此,Cu(I)基金属卤化物独特的结构与发光特性使其在新型LED用荧光粉的应用探索中具有重要意义。

基于此,本文通过液相的溶剂辅助结晶,设计合成了一种新型零维Cu(I)基化合物  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 。在365 nm紫外光激发下,该化合物呈现出明亮的宽带橙红光发射,发射峰位于700 nm,半峰宽高达346 nm。通过理论计算以及低温光谱和激发波长依赖的发射光谱研究了其发光机理。 $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  的超宽带橙红色发光源于  $Cu^+$  离子3d轨道和  $Br^-$  离子4p轨道间相互作用形成的简并能级,在低温和高能激发下,由于晶格畸变的存在,能级的简并度降低,其超宽带发射会呈现出629 nm和735 nm的两个发射峰以及480 nm的新发射峰。采用365 nm LED芯片、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  (BAM)蓝色荧光粉、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (LuAG)绿色荧光粉以及  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  红色荧光粉封装的LED(LED 1),其相关色温(CCT)为4 448 K,显色指数( $R_a$ )为84.7。用  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  替换  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  所封装的LED器件(LED 2) CCT为5 780 K,  $R_a$  高达90.6,表明  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  在固态照明领域具有潜在的应用价值。本文为新型Cu(I)基金属卤化物发光材料的结构设计和发光机理研究提供了新思路,并有助于推动金属卤化物发光材料在固态照明领域的应用。

## 2 实 验

### 2.1 化学药品

溴化亚铜(CuBr, 98%)、溴化钠(NaBr, 99%)、18-冠醚-6( $C_{12}H_{24}O_6$ , 99%)、次磷酸( $H_3PO_2$ , 按重量计含水 50%)和丙酮( $C_3H_6O$ , 99.5%)均购自阿拉丁生化科技股份有限公司(中国上海),所有药品购买后直接使用,未经进一步纯化。

### 2.2 0D Cu(I)基金属卤化物( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>的合成

采用溶剂辅助的结晶工艺制备了( $C_{12}H_{24}O_6$ )-NaCuBr<sub>2</sub>单晶和粉晶样品。单晶生长的具体步骤如下:按化学计量比称取 2.5 mmol  $C_{12}H_{24}O_6$ 、2.5 mmol NaBr 和 2.5 mmol CuBr,然后将其加入到装有 15 mL 丙酮和 5 mL 次磷酸的烧杯中,室温均匀搅拌使反应物完全溶解,大约一周左右得到无色透明晶体。最后将得到的晶体用乙醇洗涤,放入 60 °C 的干燥箱烘干,用于分析表征。粉晶制备过程如下:将上述形成的透明溶液放置在带有磁力搅拌的加热台上,60 °C 使溶液快速挥发,溶液过饱和时,会有粉体析出。最后将得到的粉体用乙醇洗涤,放入 60 °C 的干燥箱烘干,用于分析表征。

### 2.3 结构与荧光性能表征

采用 SMART APEX II 型 X 射线单晶衍射仪,使用 Mo 靶( $\lambda = 0.15406$  nm)作为光源,在 150 K 条件下采集单晶样品的结构数据。利用 ABSPAK 程序对球面谐波进行了吸收校正。结构解析和精修采用 OLEX2 软件,通过 SHELXT 程序确定晶体结构模型<sup>[24]</sup>,应用差值傅里叶合成方法确定每个原子的具体位置,最后对所有的原子坐标以及各向异性参数进行基于  $F_2$  的全矩阵最小二乘法拟合直至收敛。使用 PLATON 程序检查晶体结构的对称性,确定没有高的对称性组后,解析获得目标单晶的晶体结构。采用荷兰帕纳科公司生产的台式 X 射线粉末衍射仪(Aeris)分析材料的物相结构,电压为 40 kV,电流为 15 mA,辐射源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406$  nm)。采用英国爱丁堡公司生产的 FLS1000 荧光光谱仪测试了样品在室温和低温下的荧光发射光谱(PL)、激发光谱(PLE)和荧光寿命。采用滨松 C13534-11 测试了 PLQY。

### 2.4 理论计算

基于第一性原理(DFT),能带结构、电子态密

度图和形成能利用 VASP 软件进行计算<sup>[25-26]</sup>。电子与离子间的相互作用采用缀加投影波(PAW)的方法描述;交换相关能使用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)赝势进行描述<sup>[27-28]</sup>。采用化合物的原胞结构进行计算。计算能带结构、电子态密度前,先对结构进行了结构优化。平面波截断能设为 480 eV。每个化合物中的原子完全松弛,直到它们所受的赫尔曼-费曼力的收敛精度为 0.1 eV/nm。能量的收敛值为  $10^{-5}$ ,布里渊区  $K$  点网格设置为  $4 \times 4 \times 3$ 。

### 2.5 LED 器件制作

采用商用 365 nm LED 芯片、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>(BAM)蓝色荧光粉、Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>(LuAG)绿色荧光粉以及 Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu 红色荧光粉封装得到白光 LED 器件 1(LED 1)。保持其他条件不变,用( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub>替换 Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu,封装得到白光 LED 器件 2(LED 2)。具体制作步骤是将荧光粉与环氧树脂充分混合,并将得到的荧光粉环氧树脂混合物涂覆在 LED 芯片上。使用 ATA-1000 积分球光谱辐射计系统测试所封装的 LED 器件的光谱、流明效率、色温(CCT)、显色指数( $R_a$ )及 CIE 色坐标。

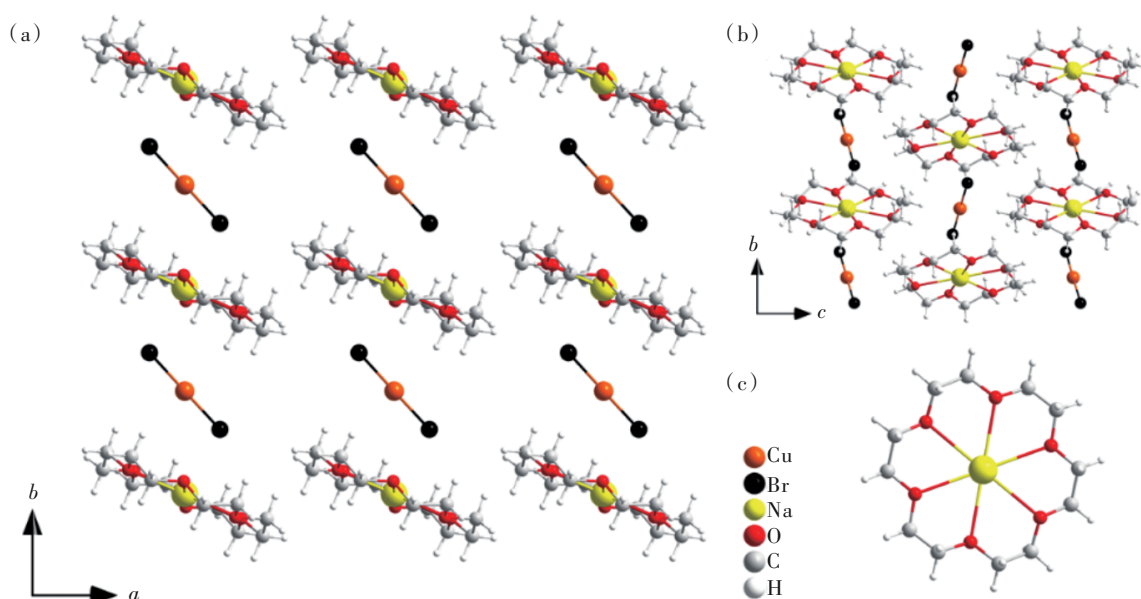
## 3 结构与讨论

### 3.1 结构分析

( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> 化合物为单斜晶系,空间群为  $P2_1/n$ ,晶胞参数为  $a = 0.86214(4)$  nm,  $b = 0.82807(3)$  nm,  $c = 1.39101(7)$  nm,  $\beta = 101.638(5)$  (°),  $V = 0.97264(8)$  nm<sup>3</sup>。表 1 给出了该单晶的详细晶体结构信息。图 1(a)、(b)分别给出了  $c$  轴和  $a$  轴方向所呈现的( $C_{12}H_{24}O_6$ )NaCuBr<sub>2</sub> 晶体结构示意图。从图中可以看出,一个 Cu<sup>+</sup>离子和两个 Br<sup>-</sup>离子配位形成材料的无机部分 CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>,而由于冠醚分子易与碱金属离子和碱土金属离子配位的特性<sup>[29-31]</sup>,Na<sup>+</sup>离子与 18-冠醚-6 络合形成复杂的有机阳离子。有机阳离子( $C_{12}H_{24}O_6$ )Na<sup>+</sup>和金属卤化物阴离子 CuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>在空间中交替分布,共同组成了这种 Cu 基金属卤化物的零维结构框架。进一步地,将单晶研磨成粉末进行粉末 X 射线衍射(PXRD)测试,从图 2(a)可以看出,PXRD 谱与单晶结构模拟的 XRD 谱完全吻合,证明所得到的化合物具有高的相纯度。

表1 (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>单晶的主要晶体学数据Tab. 1 Main crystallographic data for (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub> single crystal

Chemical formula	Molecular weight	T/K	Crystal system	Space group, Z	a/nm	b/nm		
NaCuBr <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> )	510.66	293	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /n, 2	0.862 14(4)	0.828 07(3)		
c/nm	β/(°)	V/nm <sup>3</sup>	ρ <sub>calc</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	2θ <sub>max</sub> /(°)	R <sub>1</sub> [F <sub>o</sub> > 4σ(F <sub>o</sub> )]	wR <sub>2</sub>	GOF	
1.391 01 (7)	101.638 (5)	0.972 64 (8)	1.744	58.83	0.037 6	0.077 7	0.985	

图1 (a)、(b)(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>单晶的晶体结构示意图;(c)(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>单晶中有机阳离子(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Na<sup>+</sup>的结构示意图。Fig.1 (a), (b) Schematic crystal structure diagram of (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>. (c) Structure of organic cation (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)Na<sup>+</sup> in (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>.

### 3.2 (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>的室温光学特性

为了研究(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>单晶的发光性能,在室温下测试了该单晶的激发和发射光谱。如图2(b)所示,在365 nm激发下,该单晶呈现出半峰宽为346 nm的超宽带橙红光发射,发射峰位于700 nm,PLQY为42.6%,吸收率为85.7%,外量子效率为36.5%。插图给出了(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)-NaCuBr<sub>2</sub>单晶在日光灯(左)和紫外灯激发下(右)的照片。图2(c)为(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>的吸收光谱和漫反射光谱,吸收光谱与样品的激发光谱可以很好地对应;同时,通过漫反射光谱可计算出材料的带隙为3.92 eV。从图2(d)可以看出,当激发波长从365 nm减小到300 nm时,(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>的发光峰位和峰形基本不变,

发光强度逐渐降低。当激发波长继续减小到280 nm时,除了700 nm处的发射峰,在470 nm处观察到了一个新的高能发射峰。为了研究这两个发射峰的来源,分别测试了两个发射峰对应的激发光谱。如图2(e)所示,与700 nm发射峰对应的激发光谱相比,470 nm发射峰对应的激发光谱强度较弱。此外,相比于700 nm监测下的激发光谱,在470 nm监测下的激发光谱中观察到了一个位于280 nm的额外激发峰(图2(f))。这与图2(d)中只有当激发波长降低到280 nm才能观测到470 nm处发射的现象相对应,这也说明470 nm处的新发射峰来源于280 nm的高能激发,而700 nm处的宽带发射峰来源于360 nm的低能激发。

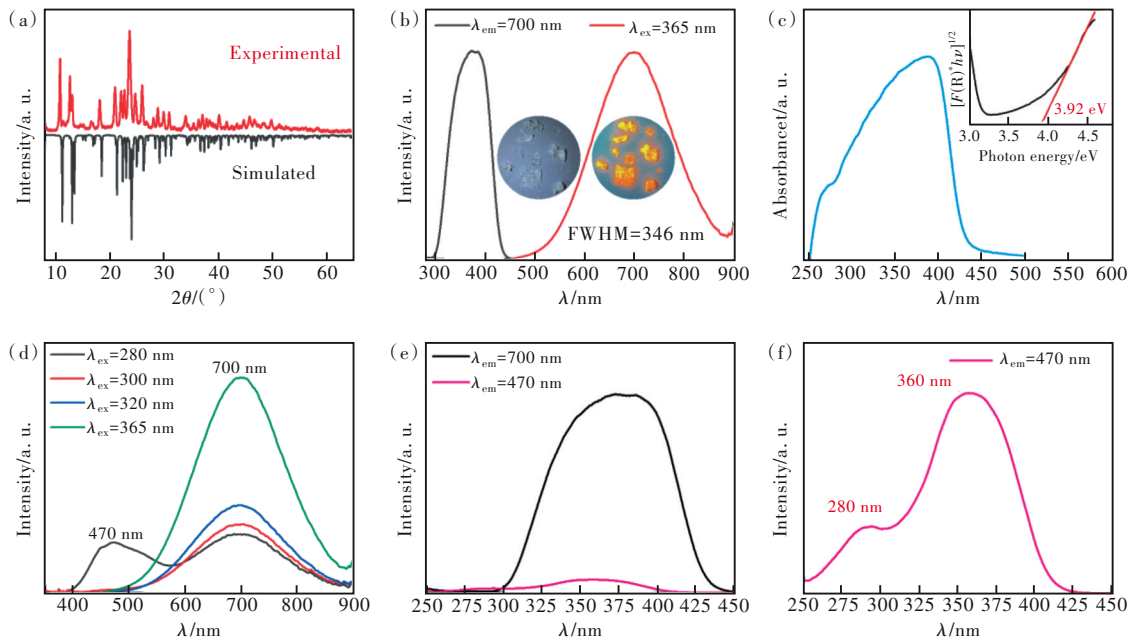


图2 (a)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  的 PXRD 谱与模拟谱的对照; (b)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  的激发光谱和发射光谱, 插图为  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  单晶在日光灯(左)和紫外灯(右)照射下的荧光照片; (c)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  的吸收和漫反射光谱; (d)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  在不同激发波长下的发射光谱; (e)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  在不同监测波长下的激发光谱; (f)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  在 470 nm 监测波长下对应的激发光谱放大图。

Fig.2 (a) Comparison of experimental and simulated PXRD patterns of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$ . (b) Photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$ . Inset: photographs of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  crystal under daylight (left) and UV light (right). (c) Absorption and diffuse reflectance spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$ . (d) PL spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  under different excitation wavelength. (e) PLE spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  monitored by different wavelengths. (f) Amplification of the PLE spectrum of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  monitored under 470 nm excitation.

### 3.3 $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$ 的低温光谱特性与发光机理分析

为了进一步研究  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  的发光机理, 我们测试了该单晶在不同温度下的发射光谱。如图 3(a) 所示, 随着温度的下降, 样品位于 700 nm 处的发射峰逐渐红移, 并且发光强度逐渐增强。当温度降低至 150 K 之后, 我们在 629 nm 处观察到一个新的发射峰。为了研究新发射峰的

来源, 我们测试了  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  单晶在 77 K 时不同激发波长下的发射光谱, 如图 3(b) 所示。当激发波长从 365 nm 减小到 280 nm 时, 样品的两个发光峰的峰位和峰形基本不变, 但发光强度降低。当激发波长减小到 260 nm 后, 除了 629 nm 和 700 nm 两个发射峰外, 我们还在 480 nm 处观察到一个新的高能发射峰, 这个现象与样品在室温下不同激发波长下的光谱现象非常相似。为了说明

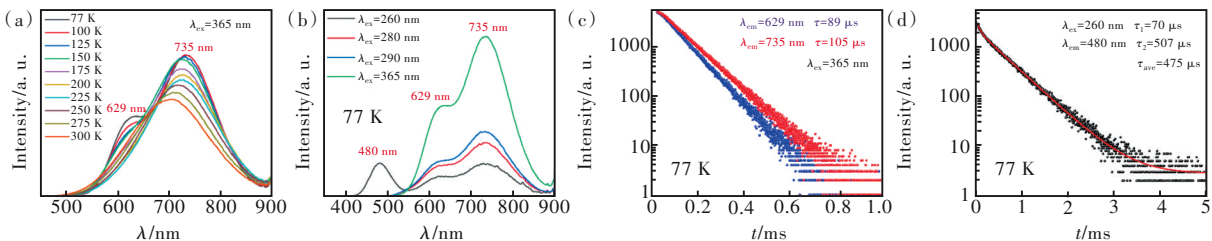


图3 (a) 不同温度下  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  单晶的发射光谱; (b)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  单晶在不同激发波长下的发射光谱(77 K); (c)、(d) 在不同激发和发射波长下,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  单晶的荧光衰减曲线(77 K)。

Fig.3 (a) PL spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  single crystal depending on different temperatures. (b) PL spectra at 77 K of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  under different excitation. (c), (d) PL decay spectra of  $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)\text{NaCuBr}_2$  single crystal under different excitation and emission wavelength at 77 K.

低温下三个发射峰的来源,在77 K,我们分别在不同激发和发射波长下测试了三个发射峰的荧光衰减寿命。如图3(c)所示,当激发波长为365 nm、发射波长分别为629 nm和735 nm时,通过单指数拟合可以分别得到两个发射峰的荧光衰减寿命为89  $\mu$ s和105  $\mu$ s。然而,当激发波长为260 nm、发射波长为480 nm时,只能通过双指数拟合,得到的平均寿命为475  $\mu$ s。通过这三个发射峰寿命的对比,并结合前述常温和低温下光谱的特征可以判断,629 nm和735 nm处的两个发射峰来自于相同或者相似的发光中心,而480 nm附近的发射峰来自于不同的新发射中心。目前,Cu(I)基卤化物的发光机理主要包括金属到配体/卤素的电荷转移、配体/卤素到金属的电荷转移、团簇中心跃迁、金属中心跃迁,这些发光机理与Cu原子的配位模式有关,其体现在Cu簇基卤化物当

中<sup>[32]</sup>。此外,也有报道指出,对于一些0D的Cu基卤化物,其发光主要归因于自陷激子发射,例如 $Rb_2CuBr_3$ <sup>[33]</sup>。相比之下, $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 不属于簇类结构,且其发光寿命和变温光谱与上述提及的不类似。因此,我们认为其发光机理与上述提及的不相同。

为了研究 $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 的发光机理,我们进行了密度泛函理论(DFT)计算。如图4(a)所示, $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 的VBM主要由Cu原子的d轨道组成,CBM主要是由Br原子的p轨道和Cu原子的s轨道组成。由图4(b)可以看出,DFT计算的理论带隙值大约为3.94 eV,与实验带隙很好地吻合。结合实验结果,我们观察到CBM上存在双重简并能级。在低温(77 K)下,可能会产生晶格畸变导致能级简并度下降,使得CBM上的能级分裂成 $S_1$ 和 $S_2$ 两个能级,如图4(d)、(e)所示。实

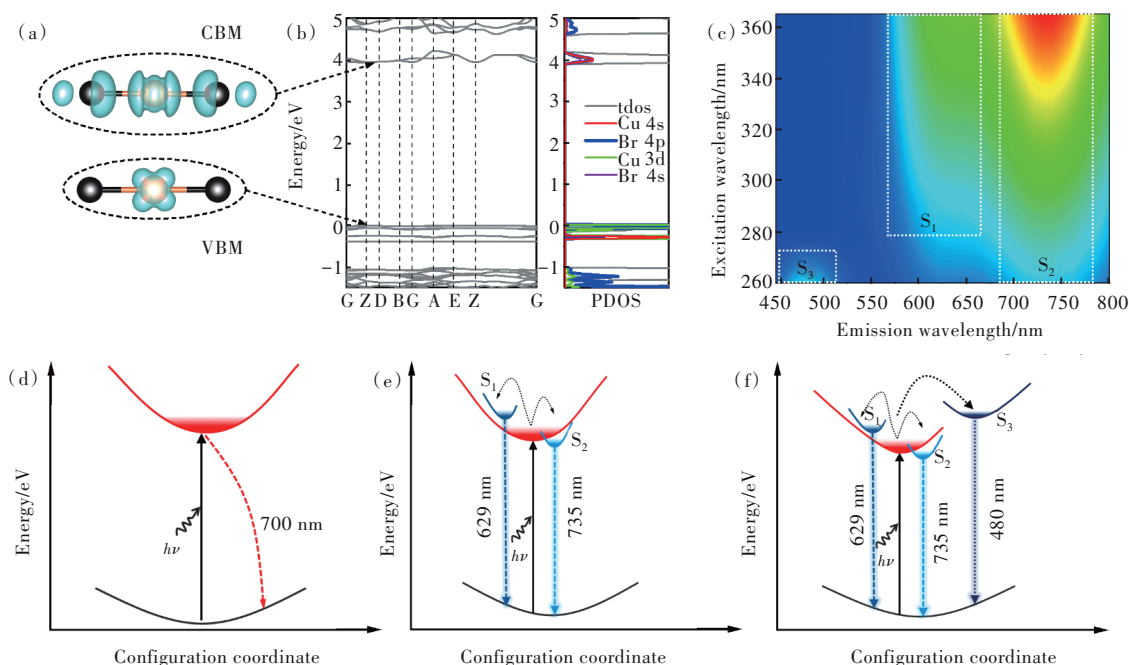


图4 (a) $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 的导带底(CBM)和价带顶(VBM)电荷密度图;(b) $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 整体和部分的态密度(DOS)以及电子能带结构;(c)在77 K,不同激发波长下的 $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 发射光谱对应的二维图;(d)室温下Cu<sup>+</sup>离子3d轨道和Br<sup>-</sup>离子4p轨道间相互作用形成的简并能级产生700 nm发射跃迁机理图;(e)低温下 $S_1$ 和 $S_2$ 能级层形成629 nm和735 nm发射峰的电子跃迁和能量转移示意图;(f) $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 在高能下电子跃迁更高能级 $S_3$ 所带来的发射。

Fig.4 (a)Schematic diagram of conduction band maximum(CBM) and valence band minimum(VBM) of  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ . (b)Density of state(DOS) and electronic energy band structure of  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ . (c)Pseudo color mapping of excitation-dependent PL spectra of  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  at 77 K. (d)Diagram of the transition mechanism of the 700 nm emission from the formation of the degenerate energy level by the interaction between the 3d orbital of the Cu<sup>+</sup> ion and the 4p orbital of the Br<sup>-</sup> ion at room temperature. (e)Schematic diagram of the electron transition and energy transfer from the S<sub>1</sub> (629 nm emission) and S<sub>2</sub>(735 nm emission) energy levels at low temperature. (f)Luminescent mechanism of emission from higher energy levels S<sub>3</sub> of  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  under high energy excitation.

验中在低温下观测到的 629 nm 和 735 nm 两个发射峰是电子分别跃迁到  $S_1$  和  $S_2$  两个能级层的发射峰。关于在 480 nm 附近的发射峰,我们猜测是由于在 480 nm 附近的高能激发下,电子跃迁到更高的能级  $S_3$ ,由此带来的发射(图 4(f))。此外,图 4(c)给出了  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCu_2Br_3$  的激发波长依赖的发射光谱,其光谱特征和各能级非常吻合。

### 3.4 $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 的全光谱照明器件应用

为了进一步研究  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  在白光发光二极管中的应用前景,我们以商用氮化物红色荧光粉和  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  分别封装了 LED 器件。如图 5(a)所示,采用 365 nm LED 芯片、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  (BAM) 蓝色荧光粉、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (LuAG) 绿色荧光粉以及  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  红色荧光

光粉封装了 LED 器件(LED 1), CCT 为 4 448 K,  $R_a$  为 84.7。如图 5(b)、(c)所示,采用  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  替换  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  所封装的 LED 器件(LED 2),其 CCT 为 5 780 K,  $R_a$  为 90.6, 色度坐标(CIE)为(0.325 9, 0.352 9)。通过图 5(a)、(b)的对比可以看出,由于  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  具有更宽的发射带,所封装的器件具有相对较高的显色指数。上述结果表明,超宽带发射的金属卤化物发光材料  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  将在全光谱照明领域具有应用前景。除此之外,通过对比其他最新报道的红色氧化物荧光粉和红光 Cu(I) 基卤化物,后者所制备的 LED 器件的显色指数相对较高(表 2)。因此,红光发射的 Cu(I) 基卤化物在全光谱照明领域具有重要价值。

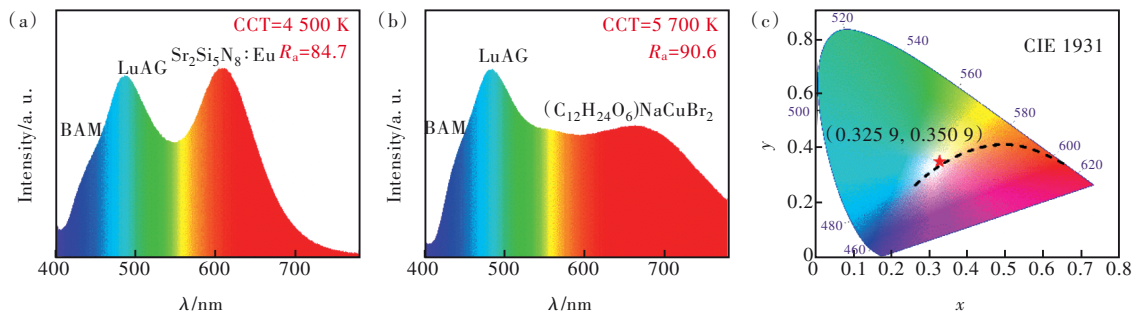


图 5 (a)在 20 mA 电流驱动下,由 365 nm LED 芯片、BAM 蓝色荧光粉、LuAG 绿色荧光粉以及  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  红色荧光粉封装 LED 1 的发射光谱;(b)其他条件不变,LED 1 中的  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  红色荧光粉用  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  替代,所封装的 LED 2 发射光谱;(c)LED 2 的 CIE 色度坐标。

Fig.5 (a) Emission spectra of LED 1 fabricated by 365 nm LED chips, BAM blue phosphor, LuAG green phosphor, and  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  red phosphor driven at 20 mA current. (b) Emission spectra of the LED 2 device fabricated by  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  instead of  $Sr_2Si_5N_8:Eu$  while the others remain unchanged. (c) CIE chromaticity coordinates of the as-fabricated LED 2.

表 2 Cu(I) 基卤化物和氮/氧化物作为红粉制备的 LED 器件的显色指数和色温对比

Tab. 2 Comparison of color rendering index and color temperature of LED devices prepared from Cu(I)-based halides or nitrogen/oxide as red powders

所用红粉	显色指数	色温/ K	参考文献
$Sr_2Si_5N_8:Eu$	84.7	4 500	This work
$(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$	90.6	5 700	This work
$(1,3-dppH_2)_2Cu_4I_8 \cdot H_2O$	91.4	2 823	[32]
$K_6(DMSO)_{12}[Cu_8Br_{13}][Cu_4Br_4(OH)(H_2O)]$	97.0	5 799	[34]
$n_{3\%}-SrLaScO_4:4\%Eu$	86.7	4 005	[35]
$Sr_3YAl_2O_{7.5}:Eu$	90.7	3 131	[36]

## 4 结 论

本文设计合成了一种新型 Cu 基零维杂化金属卤化物发光材料  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$ 。在紫外光激发下,  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  呈现出发射峰位于

700 nm 超宽带橙红光发射,半峰宽高达 346 nm,光致发光量子效率为 42.6%。研究表明,室温下的超宽带橙红色发光与  $(C_{12}H_{24}O_6)NaCuBr_2$  结构中 Cu 离子 3d 轨道和 Br 离子 4p 轨道间相互作用形成的简并能级有关。在低温下,上述能级的简

并度会降低,宽带发射峰也会相应地分解为 629 nm 和 735 nm 两个发射峰;而在高能激发下,电子跃迁到更高能级,会产生一个位于 480 nm 处的新的能级发射。采用 365 nm 商用 LED 芯片、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 蓝色荧光粉、Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> 绿色荧光粉和超宽带(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)NaCuBr<sub>2</sub>所封装的 LED

器件,其 R<sub>a</sub> 高达 90.6,展示了这种材料在全光谱照明领域的应用前景。

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.20220338>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 苏彬彬,夏志国. 新兴零维金属卤化物的光致发光与应用研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(6): 733-754.  
SU B B, XIA Z G. Research progresses of photoluminescence and application for emerging zero-dimensional metal halides luminescence materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 733-754. (in Chinese)
- [ 2 ] BLASSE G. Luminescent materials: is there still news? [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, 225(1-2): 529-533.
- [ 3 ] FELDMANN C, JÜSTEL T, RONDA C R, et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(7): 511-516.
- [ 4 ] JÜSTEL T, NIKOL H, RONDA C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37(22): 3084-3103.
- [ 5 ] ZHAO M, ZHANG Q Y, XIA Z G. Structural engineering of Eu<sup>2+</sup>-doped silicates phosphors for led applications [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2020, 1(2): 137-145.
- [ 6 ] WANG L, XIE R J, LI Y Q, et al. Ca<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>N<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> solid solutions as broadband, color-tunable and thermally robust red phosphors for superior color rendition white light-emitting diodes [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(10): e16155-1-9.
- [ 7 ] ZHAO M, LIAO H X, MOLOKEEV M S, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 38-1-9.
- [ 8 ] DAI P P, LI C, ZHANG X T, et al. A single Eu<sup>2+</sup>-activated high-color-rendering oxychloride white-light phosphor for white-light-emitting diodes [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(2): e16024-1-9.
- [ 9 ] LI S X, PENG X, LIU X J, et al. Photoluminescence of CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>-based fine red-emitting phosphors synthesized by carbothermal reduction and nitridation method [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 38: 242-247.
- [ 10 ] BRINKLEY S E, PFAFF N, DENAULT K A, et al. Robust thermal performance of Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>: an efficient red emitting phosphor for light emitting diode based white lighting [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(24): 241106-1-3.
- [ 11 ] KIM Y S, CHOI S W, PARK J H, et al. Red-emitting (Sr, Ca)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors synthesized by spark plasma sintering [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(2): R3021-R3025.
- [ 12 ] PIAO X Q, MACHIDA K I, HORIKAWA T, et al. Preparation of CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(8): 4592-4599.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] CORTECCHIA D, DEWI H A, YIN J, et al. Lead-free Ma<sub>2</sub>CuCl<sub>x</sub>Br<sub>4-x</sub> hybrid perovskites [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(3): 1044-1052.
- [ 15 ] 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.
- [ 16 ] RYU C K, VITALE M, FORD P C. Photoluminescence properties of the structurally analogous tetranuclear copper (I) clusters Cu<sub>4</sub>X<sub>4</sub>(dpmp)<sub>4</sub>(X=I, Br, Cl; dpmp=2-(diphenylmethyl)pyridine) [J]. *Inorg. Chem.*, 1993, 32(6): 869-874.
- [ 17 ] KYLE K R, RYU C K, FORD P C, et al. Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(I) clusters Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>L<sub>4</sub> (L = pyridine or substituted pyridine) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113(8): 2954-2965.
- [ 18 ] HEI X Z, TEAT S J, LIU W, et al. Eco-friendly, solution-processable and efficient low-energy lighting phosphors: copper halide based hybrid semiconductors Cu<sub>4</sub>X<sub>6</sub>(L)<sub>2</sub> (X = Br, I) composed of covalent, ionic and coordinate bonds [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(47): 16790-16797.



- [ 19 ] LIU W, FANG Y, WEI G Z, *et al.* A family of highly efficient CuI-based lighting phosphors prepared by a systematic, bottom-up synthetic approach [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(29): 9400-9408.
- [ 20 ] LIU W, FANG Y, LI J. Copper iodide based hybrid phosphors for energy-efficient general lighting technologies [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(8): 1705593-1-24.
- [ 21 ] YANGUI A, ROCCANOVA R, MCWHORTER T M, *et al.* Hybrid organic-inorganic halides (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MBr<sub>4</sub> (M = Hg, Zn) with high color rendering index and high-efficiency white-light emission [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(8): 2983-2991.
- [ 22 ] HUANG J L, SU B B, SONG E H, *et al.* Ultra-broad-band-excitable Cu(I)-based organometallic halide with near-unity emission for light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(12): 4382-4389.
- [ 23 ] HUANG J L, PENG Y H, JIN J C, *et al.* Unveiling white light emission of a one-dimensional Cu(I)-based organometallic halide toward single-phase light-emitting diode applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(51): 12345-12351.
- [ 24 ] SHELDRIK G M. A short history of shelx [J]. *Acta Cryst.*, 2008, A64: 112-122.
- [ 25 ] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B.*, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [ 26 ] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. FURTHMÜ. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B.*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [ 27 ] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys. Rev. B.*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [ 28 ] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [ 29 ] RATH N P, HOLT E M. Copper(I) iodide complexes of novel structure: [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>][Cu<sub>8</sub>I<sub>13</sub>]K<sub>7</sub>(12-crown-4)<sub>6</sub>, [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]K<sub>2</sub>(15-crown-5)<sub>2</sub>, and [Cu<sub>3</sub>I<sub>4</sub>]K(Dibenzo-24-crown-8) [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985(10): 665-667.
- [ 30 ] MORAD V, YAKUNIN S, KOVALENKO M V. Supramolecular approach for fine-tuning of the bright luminescence from zero-dimensional antimony(III) halides [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2020, 2(7): 845-852.
- [ 31 ] MERZLYAKOVA E, WOLF S, LEBEDKIN S, *et al.* 18-crown-6 coordinated metal halides with bright luminescence and nonlinear optical effects [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(2): 798-804.
- [ 32 ] SU B B, JIN J C, PENG Y H, *et al.* Zero-dimensional organic copper(I) iodide hybrid with high anti-water stability for blue-light-excitable solid-state lighting [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(12): 2102619.
- [ 33 ] YANG B, YIN L X, NIU G D, *et al.* Lead-free halide Rb<sub>2</sub>CuBr<sub>3</sub> as sensitive X-ray scintillator [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(44): 1904711-1-8.
- [ 34 ] LI Y Y, ZHOU Z C, SHEONG F K, *et al.* Tuning the self-trapped emission: reversible transformation to 0D copper clusters permits bright red emission in potassium and rubidium copper bromides [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(12): 4383-4389.
- [ 35 ] YANG Z Y, LIU G C, ZHAO Y F, *et al.* Competitive site occupation toward improved quantum efficiency of SrLaScO<sub>4</sub>:Eu red phosphors for warm white LEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102373-1-9.
- [ 36 ] HU T, GAO Y, MOLOKKEEV M S, *et al.* Eu<sup>2+</sup> stabilized at octahedrally coordinated Ln<sup>3+</sup> site enabling red emission in Sr<sub>3</sub>LnAl<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> (Ln = Y or Lu) phosphors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(9): 2100077-1-7.



黄敬龙(1997-),男,河南南阳人,硕士,2022年于华南理工大学获得硕士学位,主要从事新型零维金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: jinglongbaby@outlook.com



夏志国(1979-),男,湖北黄陂人,博士,教授,博士生导师,2008年于清华大学获得博士学位,主要从事无机发光材料的研究。

E-mail: xiazg@scut.edu.cn