

文章编号: 1000-7032(2025)08-1343-09

掺铈杂化氯化物单晶的高效稳定宽带发光与 全光谱 LED 应用

马 哈, 杨恩北, 万 婧*, 谭凤松, 周 强*, 汪正良

(云南民族大学 化学与环境学院, 云南省高校绿色化学材料重点实验室,

云南省手性功能物质与利用重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 近年来, 全光谱发光二极管因连续的光谱分布和优异的显色能力而备受关注。本研究通过反溶剂法制备了具有零维结构的 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$ ($\text{DMA}=\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$) 单晶; 在 343 nm 紫外光激发下, 该晶体以 620 nm 为中心呈现宽带橙黄光发射, 量子效率达 95.2%, 半峰宽 148 nm。密度泛函理论计算表明, Sb^{3+} 掺杂有效地改善了基质的能带结构; 光谱表征证实宽带发射源于 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 三重态自俘获激子发射; 变温光谱表明, 该晶体在 150 °C 时仍保持 81.2% 的室温发射强度, 发光热稳定性高。基于其优异的发光性能, 我们成功构建了显色指数为 94.9 的全光谱发光二极管器件, 为设计高效宽带发射、低热猝灭的杂化金属卤化物发光材料提供了参考。

关键词: 全光谱; 发光二极管; 金属卤化物; 荧光热稳定性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250107

CSTR: 32170.14.CJL.20250107

Efficient and Stable Broadband Luminescence in Antimony-doped Hybrid Chloride Single Crystals for Full-spectrum LED Application

MA Han, YANG Enbei, WAN Jing*, TAN Fengsong, ZHOU Qiang*, WANG Zhengliang

(Key Laboratory of Green Chemistry Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Key Laboratory of Chiral Functional
Substance Research and Application, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jwan@ymu.edu.cn; q-zhou@ymu.edu.cn

Abstract: In recent years, full-spectrum light-emitting diodes (LEDs) have attracted considerable interest due to their continuous spectral distribution and superior color rendering capabilities. In this work, zero-dimensional $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$ ($\text{DMA}=\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$) hybrid metal halide single crystals were synthesized *via* an anti-solvent approach. Under 343 nm ultraviolet excitation, the crystals exhibited broadband orange-yellow emission centered at 620 nm, achieving an exceptional quantum efficiency of 95.2% with a broad full width at half maximum (FWHM) of 148 nm. Density functional theory (DFT) calculations showed that Sb^{3+} doping effectively improves the band structure of host, while the spectral characterizations demonstrated that the broadband emission originates from the triplet self-trapped exciton (STE) of $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. Temperature-dependent photoluminescence spectra further revealed high photoluminescence thermal stability, with the material maintaining 81.2% of its room-temperature (RT) emission intensity at 150 °C. Leveraging these superior luminescent properties, we fabricated a full-spectrum LED device with a high color rendering index (CRI) of 94.9. This work provides a strategic reference for designing hybrid metal halide luminescent materials that combine efficient broadband emission with suppressed thermal quenching.

Key words: full-spectrum; light-emitting diode; metal halide; photoluminescence thermal stability

收稿日期: 2025-04-02; 修订日期: 2025-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(22065039, 22365034)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22065039, 22365034)

1 引 言

发光二极管凭借体积小、功耗低、寿命长等优势,近三十年来已发展成为照明领域的主流技术^[1-2]。当前,商业化白光LED多采用蓝光(Ga, In)N芯片激发YAG:Ce³⁺黄色荧光粉的方案,虽具有较高的光效,但因发射光谱缺乏红光成分,导致器件色温偏高(~7 000 K)、显色指数偏低(~70),难以满足室内照明需求^[3-4]。引入Mn⁴⁺掺杂红色荧光粉虽能改善色温和显色指数水平,但其窄带发射特性致使光谱覆盖范围不足^[5-6]。相比之下,基于近紫外芯片的全光谱LED通过覆盖更广的可见光区,可同时实现高显色性和高色彩饱和度,现已成为固态照明领域的研究热点^[7-10],开发高效宽带发光材料也成为推进全光谱LED技术发展的关键。

在众多发光材料中,Sb³⁺掺杂杂化金属卤化物因独特的自俘获激子发光机制备受瞩目,其宽带发射、高量子效率及大Stokes位移等特性,高度契合全光谱LED对荧光转化材料的性能需求^[11]。例如,(Gua)₃InCl₆:Sb³⁺实现了95.72%的量子效率和148 nm的半峰宽,(C₄H₁₂N)₂InCl₅·DMF:Sb³⁺则展现出320 nm的大Stokes位移及99.3%的量子效率^[12-13]。然而,该类材料高温下严重的发光猝灭和骤降的发光效率,极大地限制了其固态照明应用^[14-15],通过组分工程设计具有高结构稳定性的基质材料是解决这一瓶颈的关键。研究表明,选择与Sb³⁺同价态且离子半径相近的金属离子作为中心离子,可减小掺杂造成的晶格畸变;引入能与卤素形成氢键的有机阳离子则可增强结构刚性,抑制非辐射跃迁^[16-17]。

基于这一策略,本研究设计并生长了零维DMA₄InCl₇:Sb³⁺单晶,其结构中丰富的N—H…Cl氢键显著提升了材料的结构刚性,有效抑制了非辐射跃迁。密度泛函理论计算表明,Sb³⁺掺杂使带隙缩小,有助于电子激发;光谱分析证实材料在620 nm处呈现高效橙黄光发射,半峰宽148 nm,量子效率达95.2%,该发光源自[SbCl₆]³⁻的三重态STE。尤为重要的是,材料在150 °C下仍能保持81.2%的室温发光强度。基于该单晶构建的全光谱LED器件显色指数高达94.9,且色温适宜,验证了其在全光谱照明中的应用潜力。

2 实 验

2.1 样品制备

DMA₄InCl₇:Sb³⁺单晶通过反溶剂法生长。具体步骤如下:将1 mmol In₂O₃与0.15 mmol Sb₂O₃溶解于2 mL盐酸,随后加入8 mmol二甲胺盐酸盐,持续搅拌2 h至澄清。将装有该溶液的烧杯置于含10 mL丙酮的密闭广口瓶内,常温常压下静置20 h后单晶析出,经正丙醇洗涤三次后,于70 °C空气烘箱中干燥8 h,最终获得目标产物。通过调节In₂O₃与Sb₂O₃的量比(1:0,1:0.05,1:0.1,1:0.15,1:0.2,1:0.25),制备了掺杂量不同的DMA₄InCl₇:xSb³⁺(x=0~25%(摩尔分数))系列单晶,产率约91%。LED器件制备过程如下:将BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺与β-SiAlON:Eu²⁺在等质量的环氧树脂中混合后涂覆在365 nm LED芯片上,覆盖整块单晶后,于70 °C烘箱中固化2 h。BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、β-SiAlON:Eu²⁺、DMA₄InCl₇:Sb³⁺的质量比为1.5:1:100。

2.2 样品表征

单晶X射线衍射数据通过SuperNova衍射仪在293.00(10) K下采集;粉末X射线衍射(Powder X-ray diffraction, PXRD)由Bruker D8 Advance衍射仪(Cu Kα, λ=0.154 184 nm)在40 kV/40 mA条件下测试,扫描范围5°~50°(步长0.02°,速度10(°)/min)。微观形貌及晶体表面元素组成通过FEI Nova NanoSEM 450场发射扫描电镜(配备EDS)分析,表面元素价态由Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测定。光致发光激发(Photoluminescence excitation, PLE)和发射光谱通过Hitachi F-7000分光光度计(配备420 nm滤光片)采集;荧光寿命及量子效率由Edinburgh FLS 1000稳态/瞬态光谱仪测定;紫外-可见吸收光谱通过Shimadzu UV-3600分光光度计测定。热重(Thermogravimetry, TG)曲线通过HITACHI STA200同步热分析仪在N₂气氛下(30~600 °C,10 °C/min)获得。LED器件电致发光光谱通过HSP6000系统(杭州虹谱光色科技有限公司)测试。Hirshfeld二维指纹图谱由CrystalExplorer软件计算并绘制;能带和态密度计算基于Materials Studio CASTEP模块,采用GGA-PBE泛函,平面波截止能设为310 eV,k点网格为1×1×2,能量收敛标准为1×10⁻⁶ eV/atom,结构优化时原子间力阈值小于0.3 eV/nm。

3 结果与讨论

本研究中,采用反溶剂法成功合成了尺寸为3~8 mm、厚度为1~3 mm的规则块状单晶。单晶结构解析表明,DMA₄InCl₇:Sb³⁺晶体属于正交晶系 $P2_12_12$ 空间群(图1(a)),晶胞参数 $a=1.301\,04(3)$ nm, $b=1.024\,39(2)$ nm, $c=0.873\,61(2)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。该结构中,6个氯离子与金属离子(M^{3+})配位形成 $[MCl_6]^-$ 八面体,这些八面体被二甲胺阳离子

隔离形成零维结构^[18],相邻八面体最小间距为0.837 6 nm,表明多面体间的电子交互作用可被有效抑制^[19]。此外,配位氯离子通过N—H...Cl氢键(键Ⅰ:0.328 2 nm,键Ⅱ:0.326 0 nm)与二甲胺阳离子链接;晶格中填充有孤立的氯离子,一方面维持电荷平衡,一方面通过键Ⅲ(0.304 6 nm)形成氢键。Hirshfeld二维指纹图谱(图1(b))分析表明,N—H...Cl氢键主导分子间相互作用(贡献率64.6%),H...H相互作用次之(35.4%)。三种氢

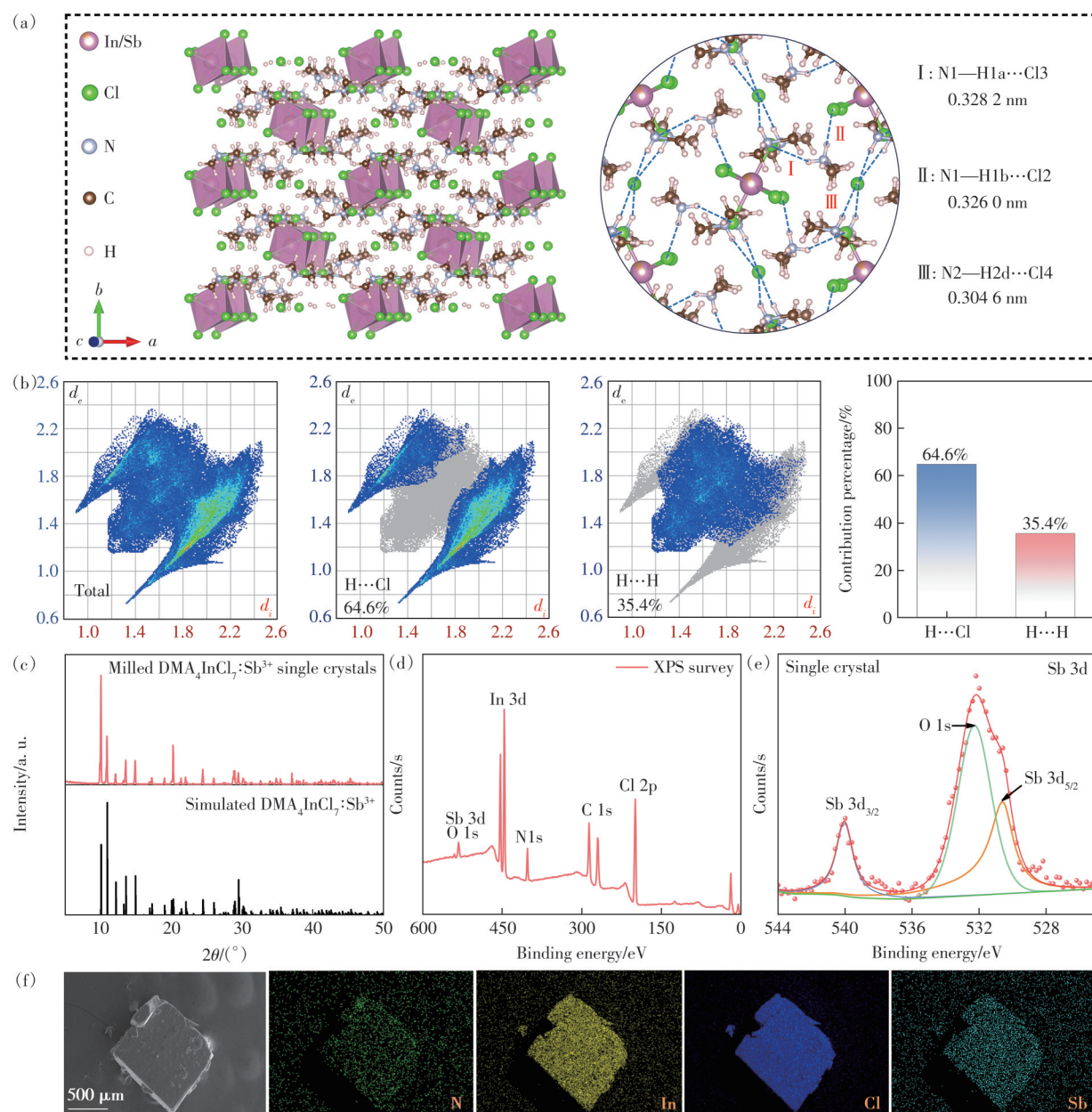


图1 DMA₄InCl₇:Sb³⁺晶体:(a)晶体结构与内部氢键示意图;(b)Hirshfeld二维指纹图谱及各部分贡献占比示意图;(c)研磨样品的PXRD图谱;(d)XPS全谱;(e)Sb 3d高分辨XPS谱图;(f)元素分布图

Fig.1 DMA₄InCl₇:Sb³⁺ single crystal. (a)Schematic diagrams of the crystal structure and internal hydrogen bonding. (b)Two-dimensional Hirshfeld fingerprints and contribution ratios of each part. (c)PXRD pattern of the ground sample. (d)XPS survey spectrum. (e)High-resolution Sb 3d XPS spectrum. (f)Elemental mapping images

键相互交织,形成三维立体网格,增强晶格稳定性、抑制晶格振动、降低非辐射跃迁几率,最终提升发光效率^[17,20]。PXRD谱图表明,研磨后样品的衍射峰与模拟的衍射峰一一对应,证实其为单一纯相(图1(c));XPS全谱中的Sb信号证明了Sb的存在(图1(d));Sb 3d高分辨XPS图谱中位于540.01 eV和530.60 eV的两个峰与Sb 3d_{3/2}和3d_{5/2}结合能相契合,表明Sb以+3价的形式存在于样品中(图1(e));而532.27 eV峰则可能源于表面吸附氧(O 1s)^[21],元素分布图证实了Sb的均匀掺杂(图1(f))。以上结果表明,Sb³⁺作为孤立发光中心成功掺入DMA₄InCl₇晶格,其高效发光源于氢键网络对非辐射跃迁的抑制。

图2(a)对比了DMA₄InCl₇在Sb³⁺掺杂前后的紫外-可见吸收光谱。二者均在200~250 nm范围内表现出强烈的本征吸收,而可见光区的吸收几乎可以忽略。Sb³⁺掺杂显著降低了在200~250 nm内的吸收,同时在250~400 nm范围内形

成新的吸收带,归因于Sb³⁺的掺杂以及相应杂质能级的引入^[22];与此同时,掺杂后带隙由4.69 eV降至3.18 eV(图2(a)插图),证实Sb³⁺引入的杂质能级主导了光吸收。在365 nm紫外光激发下,DMA₄InCl₇:Sb³⁺单晶呈现明亮的橙黄光发射(图2(b)插图);PL光谱(λ_{ex} =343 nm)显示以620 nm为中心的宽带发射(FWHM=148 nm),符合Sb³⁺离子的三重态STE发射特征(图2(b))^[23]。PLE光谱(λ_{em} =620 nm)中,343 nm主峰和297 nm肩峰分别对应Sb³⁺离子的¹S₀→³P₁和¹S₀→¹P₁跃迁^[24]。浓度依赖光谱表明(图2(c)),随着Sb³⁺浓度的增加,PL强度在x=15%时达到峰值;继续增加掺杂浓度,发光强度反而逐渐降低。最优样品的内量子效率高达95.2%,吸收效率69.5%,外量子效率为66.2%,得益于相邻多面体的大间距及氢键网络的刚性结构对非辐射跃迁的抑制^[19,25]。PL衰减曲线可通过单指数函数拟合(公式1)^[26]:

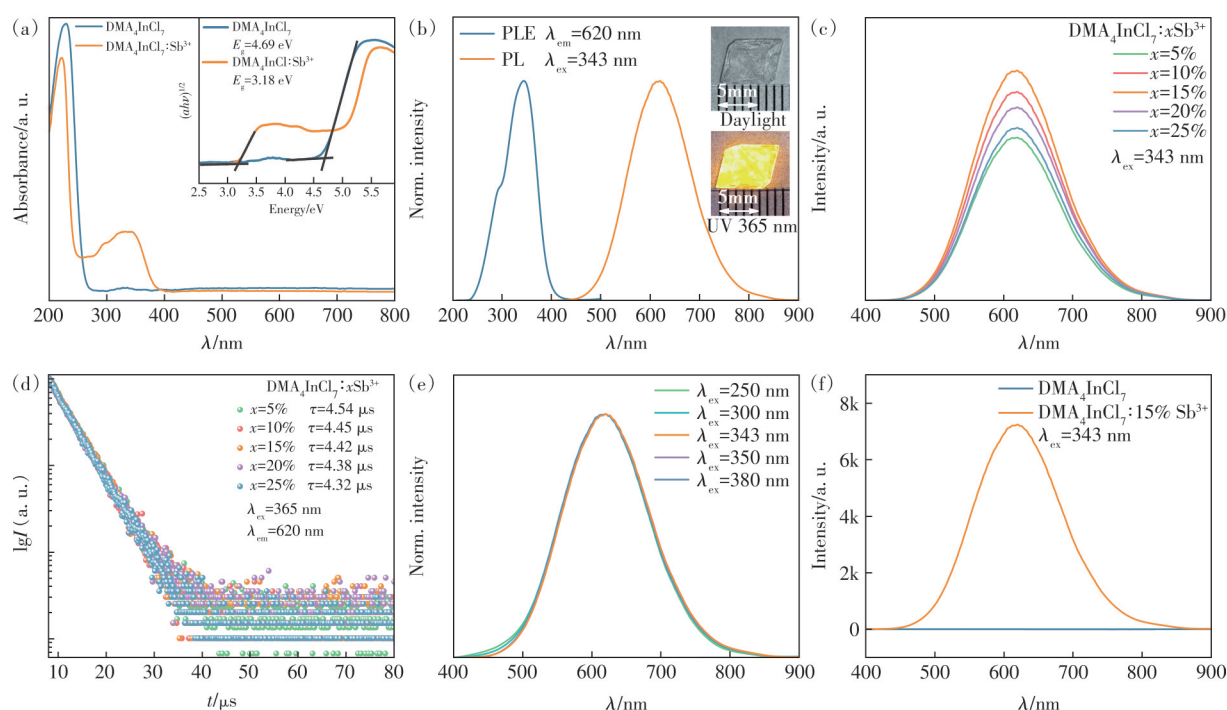


图2 (a)DMA₄InCl₇和DMA₄InCl₇:Sb³⁺单晶的紫外-可见吸收光谱(插图为Tauc曲线);(b)DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺单晶的PLE和PL光谱(插图为单晶体在自然光和365 nm紫外光下的照片);DMA₄InCl₇:xSb³⁺(x=5%~25%)单晶的(c)PL光谱和(d)PL衰减曲线;(e)DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺单晶在不同激发波长下的PL光谱;(f)DMA₄InCl₇和DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺单晶的PL光谱对比

Fig.2 (a) UV-Vis absorption spectra of DMA₄InCl₇ and DMA₄InCl₇:Sb³⁺ single crystals (inset: Tauc plots). (b) PLE and PL spectra of DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺ (The inset photographs are a selected single crystal under daylight and 365 nm UV illumination). (c) PL spectra and (d) decay curves of DMA₄InCl₇:xSb³⁺ (x=5%~25%). (e) PL spectra of DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺ under different excitation wavelengths. (f) Comparative PL spectra of DMA₄InCl₇ and DMA₄InCl₇:15%Sb³⁺ single crystals under the same testing conditions

$$I_t = I_0 e^{(-t/\tau)}, \quad (1)$$

其中, I_0 和 I_t 分别为初始和 t 时刻的荧光强度, τ 为寿命。随着 Sb^{3+} 掺杂浓度的增加, 荧光寿命从 $4.54 \mu\text{s}$ 逐渐降至 $4.32 \mu\text{s}$ (图 2(d))。荧光寿命略微下降, 这可能与材料的零维特性有关, 光生载流子被局域在间距较大的无机多面体中, 非辐射跃迁几率低, 尽管掺杂浓度在增加, 但荧光寿命却变化较小^[5]。晶体的大 Stokes 位移 (277 nm)、宽 FWHM 及微秒级寿命均符合 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体三重态 STE 发射特征^[11]。为验证这一猜想, 我们测试了不同激发波长下的 PL 光谱 (图 2(e)), 均仅在 620 nm 处出现单一发射峰, 且峰位和半峰宽不变, 与 $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ 五面体的双峰发射 ($\sim 300 \text{ nm}$ 激发时单重态和三重态 STE 共存) 形成鲜明对比, 确定该橙黄光发射源自于 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体的三重态 STE 发射^[27]。此外, $\text{DMA}_4\text{InCl}_7$ 的 PL 光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=343 \text{ nm}$) 不表现出发射, 排除了基质发光的干扰 (图 2(f))。

为解析 Sb^{3+} 掺杂对电子结构的影响, 我们计算了 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7$ 及 Sb^{3+} 掺杂体系的能带与态密度, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 两者均为间接带隙, 掺杂后带隙从 3.658 eV 降至 2.820 eV ; 平坦的带边表明量子限域效应强、载流子迁移率差, 与相邻八面体大间距抑制电子交互的结论相印证^[21]。分波态密度 (Partial density of states, PDOS) 分析 (图

3(c)、(d)) 显示, 未掺杂体系的导带最小值 (Conduction band maximum, CBM) 由 $\text{In } 5\text{s}$ 和 $\text{Cl } 3\text{p}$ 轨道贡献, 价带最大值 (Valence band maximum, VBM) 源于未成键的 $\text{Cl } 3\text{p}$ 轨道; 掺杂体系的 CBM 保持不变, 但 VBM 变成 $\text{Cl } 3\text{p}$ 和 $\text{Sb } 5\text{s}$ 轨道。有机阳离子对带边无显著贡献, 证实晶体的发光主要由无机多面体主导。图 3(e) 的能带示意图进一步表明, $\text{Sb } 5\text{s}-\text{Cl } 3\text{p}$ 杂化形成的反键态 VBM' 导致带隙收窄 (E'_g)、基态电子更易激发^[28-29]。光致发光机制如图 3(f) 所示, $5\text{s}^1 5\text{p}^1$ 激发态在电子相互作用和自旋轨道耦合作用下分裂成 $^1\text{P}_1$ 和 $^3\text{P}_{1,2,3}$ 四个能级, 能级能量高低遵循洪特规则 ($^3\text{P}_0 < ^3\text{P}_1 < ^3\text{P}_2 < ^1\text{P}_1$), $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 是宇称和自旋允许跃迁, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 则是宇称允许和自旋禁阻跃迁, 但因自旋-轨道耦合而部分允许; 高能激发促使电子从 $^1\text{S}_0$ 激发到 $^1\text{P}_1$, 而低能激发 (如 343 nm) 则优先将电子激发至 $^3\text{P}_1$ 能级。位于 $^1\text{P}_1$ 能级的电子通过系间跨越弛豫到三重态, 随后经超快激发态重组和弛豫被自俘获, 最终通过辐射复合过程返回基态 ($^1\text{S}_0$), 产生 620 nm 宽带发射^[30-31]。

热稳定性是发光材料 LED 应用的核心指标之一。为研究温度对 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$ 发光性能的影响, 我们在 343 nm 激发下测量了样品在 $25 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的变温光谱, 结果如图 4(a) 所示。随

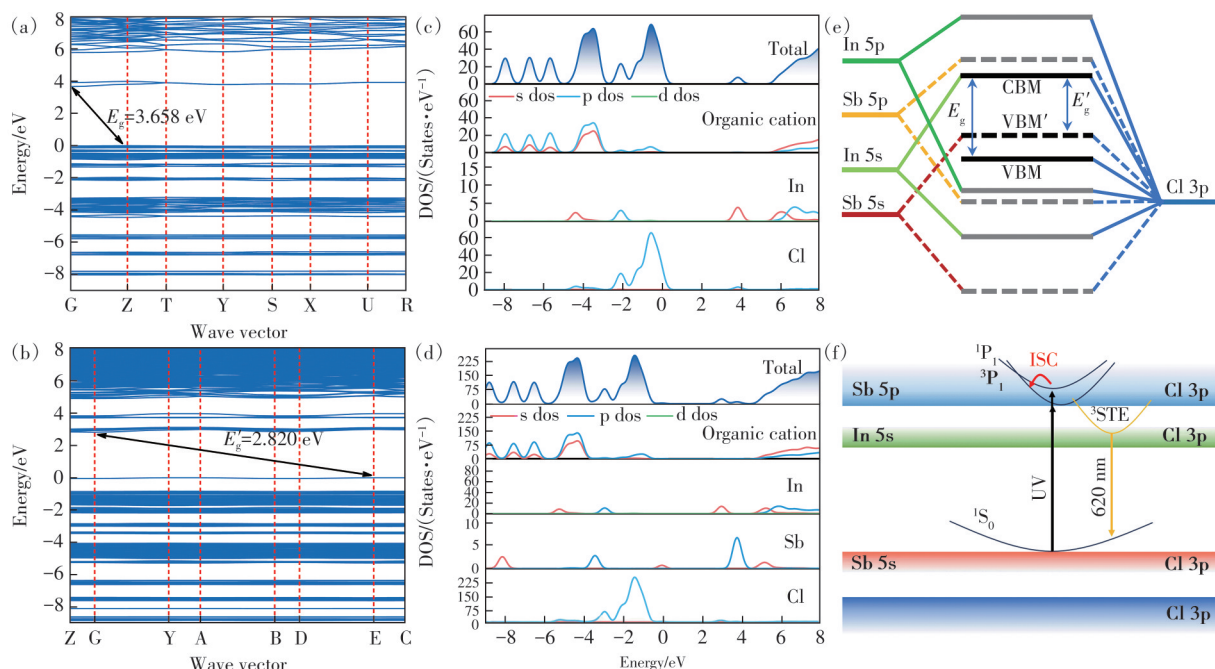


图 3 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7$ 和 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$ 的 (a), (b) 能带结构与 (c), (d) 态密度图; $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$ 的 (e) 能级结构与 (f) 光致发光过程示意图

Fig.3 (a), (b) Band structures and (c), (d) densities of states of $\text{DMA}_4\text{InCl}_7$ before and after Sb^{3+} doping. (e) Schematic diagrams of the band structure and (f) photoluminescence mechanism in $\text{DMA}_4\text{InCl}_7:\text{Sb}^{3+}$

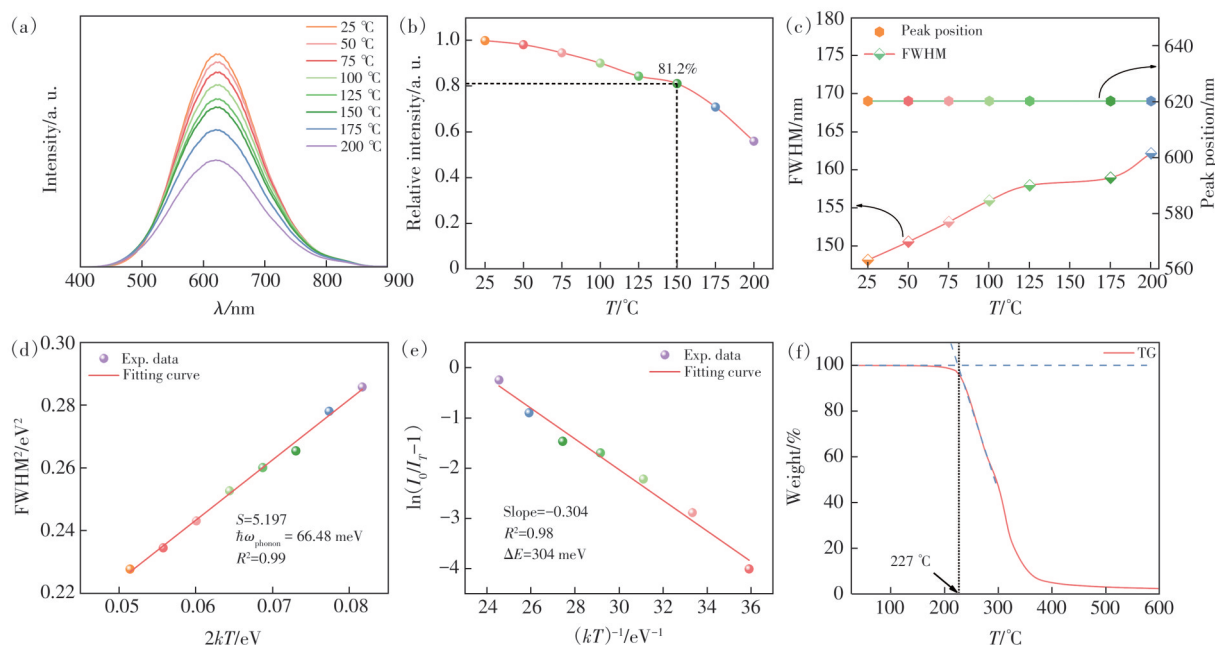


图4 DMA₄InCl₇: 15% Sb³⁺单晶: (a)变温光谱; (b)PL积分强度、(c)峰位和FWHM与温度之间的关系; (d)FWHM²与2kT、(e)ln(I₀/I_T - 1)与1/kT的拟合曲线; (f)TG曲线

Fig.4 DMA₄InCl₇: 15% Sb³⁺ single crystal. (a) Temperature-dependent PL spectra. (b) Correlation of PL integrated intensity, (c) peak position and FWHM with working temperature. Fitting curves of (d) FWHM² versus 2kT, and (e) ln(I₀/I_T - 1) versus 1/kT. (f) TG curve

着温度的升高, PL强度逐渐降低, 源于升温时非辐射跃迁的增强^[32]。150 °C时PL强度仍能保持室温的81.2%(图4(b)), 显著高于大多已报道的铈掺杂/铈基杂化金属卤化物(如(BTPP)₂MnCl₄: 2.0% Sb: 72.5% @420 K^[11]; TBP₂SnCl₆: Sb³⁺: 60% @380 K^[15]), 归因于其自身稳定的晶体结构^[20]。随着温度的升高, 发射峰位无偏移, 源于温度变化带来的带隙收缩正好与晶格膨胀和声子-激子作用相抵消(图4(c))^[33]; FWHM从148 nm逐渐增大到162 nm, 源于电子-声子耦合效应逐渐增强^[34]。通过公式(2)拟合了FWHM²(公式中用W²表示)与2kT之间的关系, 得到Huang-Rhys因子S^[35]:

$$W^2 = 5.57 \times S \times (\hbar\omega)^2 \times (1 + 2kT/\hbar\omega), \quad (2)$$

其中, T为温度, $\hbar\omega$ 为声子能量, k为玻尔兹曼常数。拟合结果表明, S为5.197, $\hbar\omega$ 为66.48 meV, 表明DMA₄InCl₇: Sb³⁺存在较强的电子-声子耦合效应和较大的结构刚性(图4(d))^[36-37], 这也是材料表现出较高热稳定性的原因。为进一步理解其热稳定性, 利用公式(3)计算了热活化能^[38]:

$$I_T = I_0 / \left[1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

其中, A为常数, I₀为25 °C时PL积分强度, I_T为温

度T时PL积分强度, ΔE 为热活化能。通过拟合ln(I₀/I_T - 1)与1/kT之间的关系, 得到斜率为-0.304的直线(图4(e)), 表明DMA₄InCl₇: Sb³⁺单晶的 $\Delta E=304$ meV, 显著大于室温时的热扰动能量(26 meV), 有利于高温下保持有效的辐射复合过程。这一结果从另一角度解释了DMA₄InCl₇: Sb³⁺单晶优异的热稳定性^[39]; 热重分析也证实, DMA₄InCl₇: Sb³⁺在227 °C才开始分解, 满足LED封装的温度要求, 显示了其在LED领域的应用潜力(图4(f))。

基于DMA₄InCl₇: Sb³⁺单晶的高热稳定性(I_{150 °C}/I_{RT}=81.2%)、高量子效率(95.2%)及宽带发射(FWHM=148 nm), 将其与商用蓝粉BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺、商用绿粉β-SiAlON: Eu²⁺及365 nm紫外LED芯片集成, 构建了全光谱LED器件。在3.5 V电压(100 mA)驱动下, 器件EL光谱覆盖整个可见区, 并呈连续光谱分布(图5(a)), CRI高达94.9, CCT为5 769 K, 接近自然光, CIE坐标(0.325 9, 0.356 9)位于白光区域(图5(b))。40~300 mA驱动电流下, 光谱强度均匀增加(图5(c)), CRI稳定于94.2~95.9范围内, 表现出优良的色彩稳定性(图5(d))。

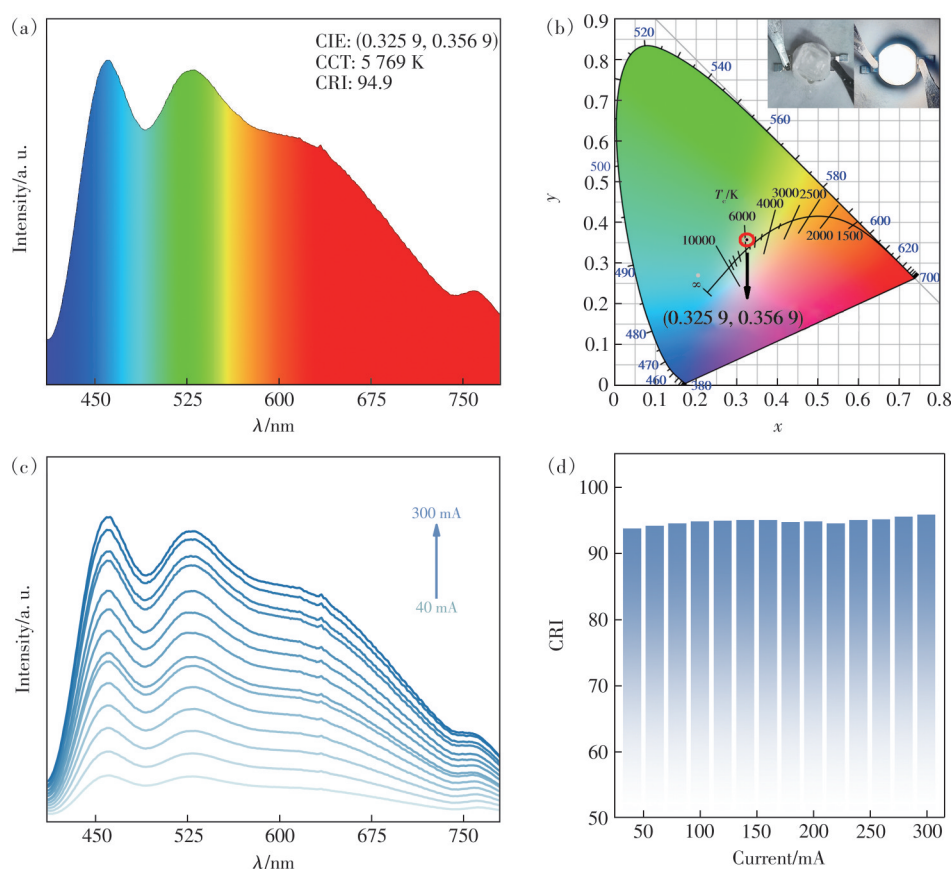


图 5 白光 LED 器件: (a) 电致发光光谱, (b) CIE 色坐标图, (c) EL 光谱与驱动电流之间的关系; (d) CRI 随电流变化关系图
Fig.5 White-light LED device. (a) Electroluminescence (EL) spectrum. (b) CIE coordinates. (c) Current-dependent EL spectra. (d) Relationships between CRI and drive current

4 结 论

本研究通过反溶剂法生长了零维 $\text{DMA}_4\text{InCl}_7\text{:Sb}^{3+}$ 单晶。单晶解析表明, 材料内部丰富的 $\text{N—H}\cdots\text{Cl}$ 氢键构成了三维网络, 显著提升了材料的结构刚性并抑制了非辐射跃迁, 使材料呈现出超高的量子效率 (95.2%) 和优异的热稳定性 ($I_{150^\circ\text{C}}/I_{\text{RT}} = 81.2\%$)。343 nm 激发下, 晶体产生位于 620 nm 的宽带发射 (FWHM=148 nm)。DFT 计算表明, Sb^{3+} 掺

杂通过 $\text{Sb } 5s\text{--Cl } 3p$ 反键杂化使带隙从 3.658 eV 降至 2.820 eV, 与实验值 (3.18 eV) 相近。基于该晶体构建的全光谱 LED 器件实现了高显色指数 (CRI=94.9) 和接近自然光的 CIE 坐标 (0.325 9, 0.356 9), 证实了其在 LED 照明领域的应用潜力。

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.20250107>

参 考 文 献:

- [1] HARIYANI S, SÓJKA M, SETLUR A, *et al.* A guide to comprehensive phosphor discovery for solid-state lighting [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2023, 8(11): 759-775.
- [2] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, *et al.* Prospects for LED lighting [J]. *Nat. Photonics*, 2009, 3(4): 180-182.
- [3] LENG Z H, LI R F, LI L P, *et al.* Preferential neighboring substitution-triggered full visible spectrum emission in single-phased $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for high color-rendering white LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(39): 33322-33334.
- [4] YUAN H L, MASSUYEAU F, GAUTIER N, *et al.* Doped lead halide white phosphors for very high efficiency and ultra-high color rendering [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(7): 2802-2807.

- [5] MING H, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, *et al.* Shining Mn^{4+} in 0D organometallic fluoride hosts towards highly efficient photoluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(7): 2102141.
- [6] WANG Y J, TANG W Y, ZHANG C, *et al.* Structure-based machine learning enables discovery of Mn^{4+} -activated red-light fluorides for ultrawide-gamut mini-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(14): 2313490.
- [7] YAO Y, PENG Y Q, DENG Z H, *et al.* Realizing near-unity photoluminescence efficiency in antimony-doped indium-based halides induced by strong electron-phonon coupling [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(43): 20878-20887.
- [8] 裴金阳, 陈磊, 王新中, 等. 全光谱 LED 技术研究进展 [J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 199-207.
QIU J Y, CHEN L, WANG X Z, *et al.* Research progress of full spectrum LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(2): 199-207. (in Chinese)
- [9] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [10] WANG L T, MA Z Z, ZHANG F, *et al.* Stable down-conversion white light-emitting devices based on highly luminescent copper halides synthesized at room temperature [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(19): 6151-6159.
- [11] KE B, PENG H, WEI Q L, *et al.* Achieving highly efficient orange emission in tin (IV)-based metal halides with outstanding anti-water stability through antimony doping and reasonable structural modulation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(4): 2301665.
- [12] ZHANG G L, YANG C Z, WEI Q L, *et al.* Sb^{3+} -doped indium-based metal halide $(\text{Gua})_3\text{InCl}_6$ with efficient yellow emission [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(3): 3841-3852.
- [13] NIE J H, YUN X Y, CHENG F R, *et al.* Near-unity photoluminescence quantum yield in zero-dimensional lead-free indium-based hybrid perovskites by antimony doping [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(7): 2571-2577.
- [14] MO Q H, SHI Y R, CAI W S, *et al.* Opportunities and challenges of low-dimensional hybrid metal halides in white light-emitting diodes [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, 55(33): 333003.
- [15] LI C, LUO Z S, LIU Y L, *et al.* Self-trapped exciton emission with high thermal stability in antimony-doped hybrid manganese chloride [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(12): 2102746.
- [16] ZHOU L, ZHANG L, LI H, *et al.* Defect passivation in air-stable tin(IV)-halide single crystal for emissive self-trapped excitons [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(51): 2108561.
- [17] GONG L K, HU Q Q, HUANG F Q, *et al.* Efficient modulation of photoluminescence by hydrogen bonding interactions between inorganic $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ anions and organic cations [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(51): 7303-7306.
- [18] LIU D J, DANG P P, ZHANG G D, *et al.* Near-infrared emitting metal halide materials: Luminescence design and applications [J]. *InfoMat*, 2024, 6(5): e12542.
- [19] MOLOKEEV M S, SU B B, ALEKSANDROVSKY A S, *et al.* Machine learning analysis and discovery of zero-dimensional ns^2 metal halides toward enhanced photoluminescence quantum yield [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(2): 537-546.
- [20] LI J, LUO Q L, WEI J W, *et al.* Circularly polarized luminescence induced by hydrogen-bonding networks in a one-dimensional hybrid manganese(II) chloride [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(24): e202405310.
- [21] SU B B, GENG S N, XIAO Z W, *et al.* Highly distorted antimony(III) chloride $[\text{Sb}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ dimers for near-infrared luminescence up to 1 070 nm [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202208881.
- [22] LAN Z Y, ZHOU R L. Modulation of impurity energy levels in Cr-substituted LaWN_3 nitride perovskite through octahedral distortion and strain engineering [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2025, 1010: 178099.
- [23] VISWANATH N S M, SAMANTA T, YOON Y, *et al.* Lone-pair-driven, brightly emitting lead-free zero-dimensional inorganic luminescent member [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(7): 2302565.
- [24] 包文雪, 彭辉, 邹炳锁. 零维有机-无机杂化金属卤化物的溶液合成、光物理性质及光电应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(10): 1751-1769.
BAO W X, PENG H, ZOU B S. Solution synthesis, photophysical properties and photoelectric application of zero-dimensional organic-inorganic hybrid metal halide [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(10): 1751-1769. (in Chinese)
- [25] SONG G M, LI M Z, ZHANG S Z, *et al.* Enhancing photoluminescence quantum yield in 0D metal halides by introducing water molecules [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(32): 2002468.
- [26] YANG T, CHU L X, QIN Y, *et al.* An efficient and thermally stable source with Cr^{3+} near-infrared luminescence for

- non-destructive testing applications [J]. *Mater. Today Chem.*, 2024, 35: 101918.
- [27] WEI Q L, CHANG T, ZENG R S, *et al.* Self-trapped exciton emission in a zero-dimensional $(\text{TMA})_2\text{SbCl}_5 \cdot \text{DMF}$ single crystal and molecular dynamics simulation of structural stability [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(30): 7091-7099.
- [28] LI Z Y, SONG G M, LI Y, *et al.* Realizing tunable white light emission in lead-free indium(III) bromine hybrid single crystals through antimony(III) cation doping [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(23): 10164-10172.
- [29] CHEN B, GUO Y, WANG Y, *et al.* Multiexcitonic emission in zero-dimensional $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ perovskite crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(42): 17599-17606.
- [30] 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)
- [31] JING Y Y, LIU Y, LI M Z, *et al.* Photoluminescence of singlet/triplet self-trapped excitons in Sb^{3+} -based metal halides [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(8): 2002213.
- [32] SAMANTA T, VISWANATH N S M, JANG S W, *et al.* Thermally stable self-trapped assisted single-component white light from lead-free zero-dimensional metal halide nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(9): 2202744.
- [33] PENG H, TIAN Y, YU Z M, *et al.* $(\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N})_2\text{SbCl}_5$: A new lead-free zero-dimensional metal-halide hybrid with bright orange emission [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(6): 1594-1600.
- [34] LI J L, SANG Y F, XU L J, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes based on an organic antimony(III) halide hybrid [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(6): e202113450.
- [35] CHU L X, QIN Y, YANG T, *et al.* Near-infrared luminescence and high thermal stability of $\text{Rb}_2\text{NaScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for spectroscopy applications [J]. *Mater. Adv.*, 2023, 4(19): 4583-4589.
- [36] SHAFEI R, MAGANAS D, STROBEL P J, *et al.* Electronic and optical properties of Eu^{2+} -activated narrow-band phosphors for phosphor-converted light-emitting diode applications: insights from a theoretical spectroscopy perspective [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(18): 8038-8053.
- [37] SU B B, MOLOKKEEV M S, CHEN R, *et al.* Near-unity PLQY and high anti-thermal quenching red luminescence from one-dimensional hybrid manganese chloride for efficient and stable white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(25): 9266-9273.
- [38] 蔡培庆, 滕嵘取, 张帝, 等. 零维铋基有机-无机杂化氯化物的自陷态激子发光及其发光二极管 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 94-102.
- CAI P Q, TENG R Y, ZHANG D, *et al.* Self-trapped exciton luminescence and light-emitting-diodes based on zero-dimensional organic-inorganic hybrid antimony chloride [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 94-102. (in Chinese)
- [39] ZHONG Y, LIU S P, LIN Y P, *et al.* Multi-mode photoluminescence regulation in a zero-dimensional organic-inorganic hybrid metal halide perovskite— $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SnCl}_6$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(35): 14422-14430.



马晗(2001-),男,云南昭通人,硕士研究生,2022年于云南民族大学获得学士学位,主要从事金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: mh7490@foxmail.com



周强(1983-),男,湖北汉川人,博士,教授,博士生导师,2012年于中山大学获得博士学位,主要从事过渡金属发光材料和金属卤化物发光材料的研究。

E-mail: q-zhou@ymu.edu.cn



万婧(1984-),女,重庆人,硕士,工程师,2010年于昆明贵金属研究所获得硕士学位,主要从事氟化物和金属卤化物发光材料的制备与LED应用研究。

E-mail: jwan@ymu.edu.cn