

# Te<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup> 掺杂的Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>微米晶实现白光LED

肖宇驰<sup>1</sup>, 向福瑞<sup>1</sup>, 杨璐疑<sup>1</sup>, 刘前程<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>成都大学, 机械工程学院, 四川 成都

<sup>2</sup>成都大学, 高等研究院, 四川 成都

收稿日期: 2023年12月9日; 录用日期: 2024年2月23日; 发布日期: 2024年2月29日

## 摘要

金属钙钛矿卤化物因其优异的光学性能和易于溶液加工的特点而在下一代固态照明中受到广泛关注。尽管铅基钙钛矿具有可调谐的带隙、窄发射带和高载流子迁移率等优点, 但其毒性大、稳定性差等缺点限制了其应用。在此, 我们报道了Bi<sup>3+</sup>和Te<sup>4+</sup>掺杂的锡基钙钛矿Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>微米晶材料, Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup>表现出由Bi<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub>跃迁引起的450 nm的蓝光发射, Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Te<sup>4+</sup>表现出由Te<sup>4+</sup>的<sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub>跃迁引起的570 nm的黄光发射。上述荧光材料的光致发光量子产率分别可达61.07%和63.73%, 并且其在空气环境、热、水中都具有优异的稳定性。我们通过混合不同比例的Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Te<sup>4+</sup>和Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup>微米晶可实现从暖白光到冷白光的调谐, 其光输出色温(CCT)实现了从6237 K到7422 K的变化, 最高显色指数(CRI)可达93。本工作表明过渡金属离子掺杂的无铅卤化物钙钛矿可作为高效荧光材料, 实现高性能白光LED。

## 关键词

锡基钙钛矿, 光致发光, 颜色可调, 白光LED

# WLED Achieved by Te<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup> Doped Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> Microcrystals

Yuchi Xiao<sup>1</sup>, Furui Xiang<sup>1</sup>, Luyi Yang<sup>1</sup>, Qiancheng Liu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Institute for Advanced Study, Chengdu University Chengdu, Chengdu Sichuan

Received: Dec. 9<sup>th</sup>, 2023; accepted: Feb. 23<sup>rd</sup>, 2024; published: Feb. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Metal perovskite halides have received much attention in the next generation of solid-state light-

\*通讯作者。

文章引用: 肖宇驰, 向福瑞, 杨璐疑, 刘前程. Te<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup>掺杂的Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>微米晶实现白光LED [J]. 材料科学, 2024, 14(2): 192-200. DOI: 10.12677/ms.2024.142022

ing because of their excellent optical properties and easy solution processing. Although Pb-based perovskite has the advantages of a tunable band gap, narrow emission band, and high carrier mobility, its disadvantages such as high toxicity and poor stability limit its application. Here, we report that Bi<sup>3+</sup> and Te<sup>4+</sup> doped tin-based perovskite Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> microcrystals are explored, and Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup> exhibits 450 nm blue emission originated from <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub> transition of Bi<sup>3+</sup>, while Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Te<sup>4+</sup> exhibits a 570 nm yellow emission for the <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub> transition of Te<sup>4+</sup>. The photoluminescence quantum yields of the as explored perovskites reach 61.07% and 63.73%, respectively. Moreover, excellent stability of these perovskites in air, heat, and water is demonstrated. By regulating the proportions of Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Te<sup>4+</sup> and Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup> microcrystals, white light emitting diodes (LEDs) with distinct color temperature tuning from warm white to cold white output could be achieved, and the corresponding color temperature (CCT) changes from 6237 K to 7422 K, with a maximum color rendering index (CRI) of 93. This work provides a reference for realizing high-performance white LED by transition metal ion-doped lead-free halide perovskite.

## Keywords

Tin-Based Perovskite, Photoluminescence, Color Adjustable, White LED

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

具有通用化学式 ABX<sub>3</sub> (A = Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>; B = Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)的金属卤化物钙钛矿的研究开始于几十年前,其在光电领域表现出卓越的光电性能,包括可调谐的带隙、窄发射带、高吸收截面和高载流子迁移率等。这些优点使其成为各种光电子器件的优秀候选者,如高效太阳能电池、光电探测器和发光二极管(LED) [1] [2] [3]。迄今为止,人们通过优化合成条件、金属离子掺杂或表面钝化等方法努力使光致发光量子产率(PLQY)在可见光和近红外光谱范围内大幅提升[4]。由于这些显著的特性,高性能钙钛矿纳米晶光电子器件备受关注[5]。例如,钙钛矿 LED 的外量子效率已经超过 20%,卤化物钙钛矿纳米晶被认为是继 CdSe 纳米晶之后的下一代高效荧光材料[6] [7] [8]。

迄今为止,钙钛矿材料的主要研究方向仍集中在合成铅基卤化物钙钛矿纳米晶及其在太阳能电池和 LED 中的应用,但由于铅(Pb)的毒性引起了环境污染和健康问题[9],尤其,接触铅会导致人体出现神经元损伤和贫血等症状[10]。为了解决这个问题,锡(Sn)、锗(Ge)、铋(Bi)和锑(Sb)等元素已经被用来部分或完全取代钙钛矿晶格中的铅[11]。此外,这些无铅金属卤化物独特的自捕获激子(STEs)具有宽带发射、大斯托克斯位移和高光致发光量子产率的特点,使其发射波段覆盖整个可见光区域而不发生自吸收,在具有理想显色指数(CRI)和高性能的 WLED 中显示出巨大的潜力。

其中,锡基卤化物钙钛矿由于其低毒性和优异的光电性能而受到人们的关注[12]。与铅相比,Sn<sup>2+</sup>也是六配位离子,锡具有相同类型的价电子构型(ns<sup>2</sup>sp<sup>2</sup>)和相近的离子半径[13]。因此,Sn 被认为是完全或部分取代 Pb 的理想元素,通过 Pb-Sn 合金化,能显著增强钙钛矿的稳定性[14]。鉴于这些优点,锡基钙钛矿正成为卤化物钙钛矿领域的研究热点之一[15] [16] [17] [18] [19]。

锡(Sn)作为第四主族的金属元素,具有+2价和+4价两种氧化态,可以形成两种不同构型的钙钛矿晶体[20]。二价锡可形成经典的钙钛矿结构,通式为 ASnX<sub>3</sub>。此外,四价锡可形成空位有序双钙钛矿,其通式为 A<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub>。这种空位有序双钙钛矿结构上与 ASnX<sub>3</sub>类似,但有一半的 B 位原子缺失。其典型例子

是  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ，这种离子型钙钛矿，具有固有的 n 型导电性、高载流子迁移率和高吸光系数，在光电领域有很大的应用潜力。

在此，我们制备合成了  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  掺杂在零维  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  微米晶(MCs)，该材料可表现出掺杂离子的高效特性发射。因此，通过混合  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  微米晶即可实现覆盖整个可见光谱区域的高效双波段可调谐白光发射。并且所合成  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  掺杂  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  微米晶具有优异的空气、结构、光和水稳定性。因此，上述材料被证实作为白光发射的荧光材料有望应用于近紫外转换白光 LED。

## 2. 实验

### 2.1. 材料制备

采用水热法制备了  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07, 0.10, 0.13$ ) 以及  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ ) 系列钙钛矿材料。以  $\text{CsCl}$  (99.9%),  $\text{TeCl}_4$  (99.9%),  $\text{BiCl}_3$  (99.9%),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ ) 为原料，将 0.95 mmol  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 mmol  $\text{BiCl}_3$  和 2 mmol  $\text{CsCl}$  与 5 mL  $\text{HCl}$  在 25 mL 高压反应釜中混合。将混合物加热至 180 °C 保温 12 h 后自然冷却至室温。产物经离心收集，用乙醇洗涤两次，最后在 60 °C 烘箱中干燥 24 h，即得到  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\% \text{Te}^{4+}$  微米晶。在相同条件下，用  $x\%$  mmol 的  $\text{BiCl}_3$  和  $(1-x\%)$  mmol 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  可合成不同  $\text{Bi}^{3+}$  浓度的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\% \text{Bi}^{3+}$  微米晶。

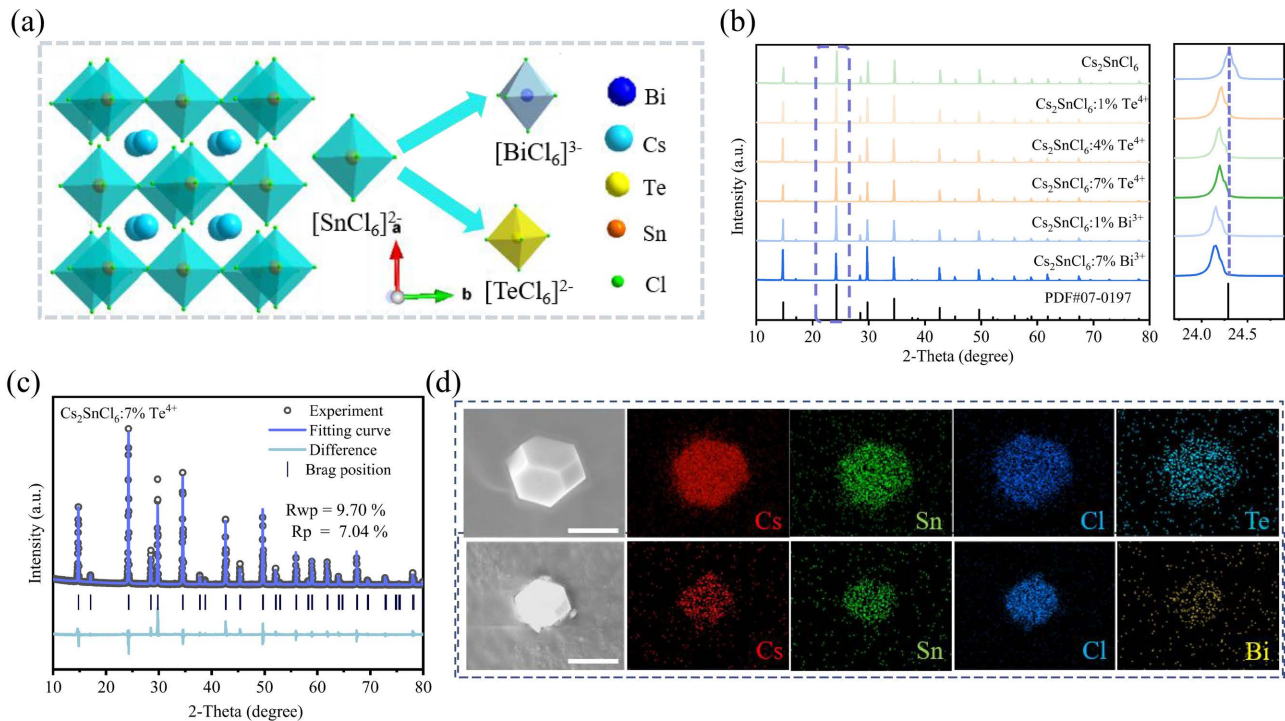
### 2.2. 样品表征

采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ )的 X 射线衍射技术(XRD) (D8 ADVANCE/德国布鲁克 X 射线衍射仪)分析所制备粉末样品的晶体结构。XRD 数据的采集范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ，采集步进为  $0.02^\circ$ 。采用 Rietveld 方法，使用通用结构分析系统(FullProf)的精修程序对所采集 XRD 数据进行数据分析。采用捷克 TESCAN 公司生产的 VEGA3 型扫描电子显微镜进行样品的微观形貌表征。采用海洋光学仪器有限公司 QE Pro 型光纤光谱仪记录样品在 365 nm 激发下的热循环发射光谱。采用爱丁堡 FS5 荧光分光光度计记录样品的激发与发射光谱。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 样品结构分析

图 1(a)为  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  的晶体结构图，采用改进的水热法合成的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  微米晶， $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  晶体由三维  $\text{CsSnCl}_3$  钙钛矿衍生而来，通过间隔去除  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  八面体每个中心的一半锡原子，形成所谓的空位有序双钙钛矿(空间群  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ )，其中孤立的  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  八面体被  $\text{Cs}^+$  阳离子包围。 $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  离子进入晶格后占据  $\text{Sn}^{4+}$  位点，分别形成  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  和  $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ ，其中， $\text{Bi}^{3+}$  离子的非等价取代会通过增加  $\text{Cl}^-$  空位进行电荷补偿 [21]。粉末 X 射线衍射(XRD)检测了微米晶的结晶度和相纯度，与标准衍射卡片(PDF#07-0197)对比，没有观察到任何杂质，如图 1(b)，证实了我们合成的样品为单相。右图给出了  $23.7^\circ$  到  $24.9^\circ$  的详细 X 射线衍射峰，随着  $\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  掺杂浓度的升高，衍射峰逐渐向小角度移动，这是因为  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{Å} = 0.690 \text{ nm}$ ) 被较大的  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{Å} = 1.030 \text{ nm}$ ) 和  $\text{Te}^{4+}$  ( $\text{Å} = 0.970 \text{ nm}$ ) 取代后导致晶格产生膨胀。图 1(c)为  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  样品的 XRD 的精修结果，得到的精修参数为  $R_{\text{wp}} = 9.70\%$ ， $R_p = 7.04\%$ 。这说明得到的精修结果是可靠的，进一步表明  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  荧光材料被成功制备且均为纯相。图 1(d)和图 1(e)分别为所制备的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  样品的扫描电子显微镜(SEM)和元素分布图像，在这里能够观察到微米晶颗粒表面光滑、尺寸均匀，且 Cs、Sn、Cl、Te 和 Bi 元素均匀分布，表明  $\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  分别成功掺入  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  基质中。

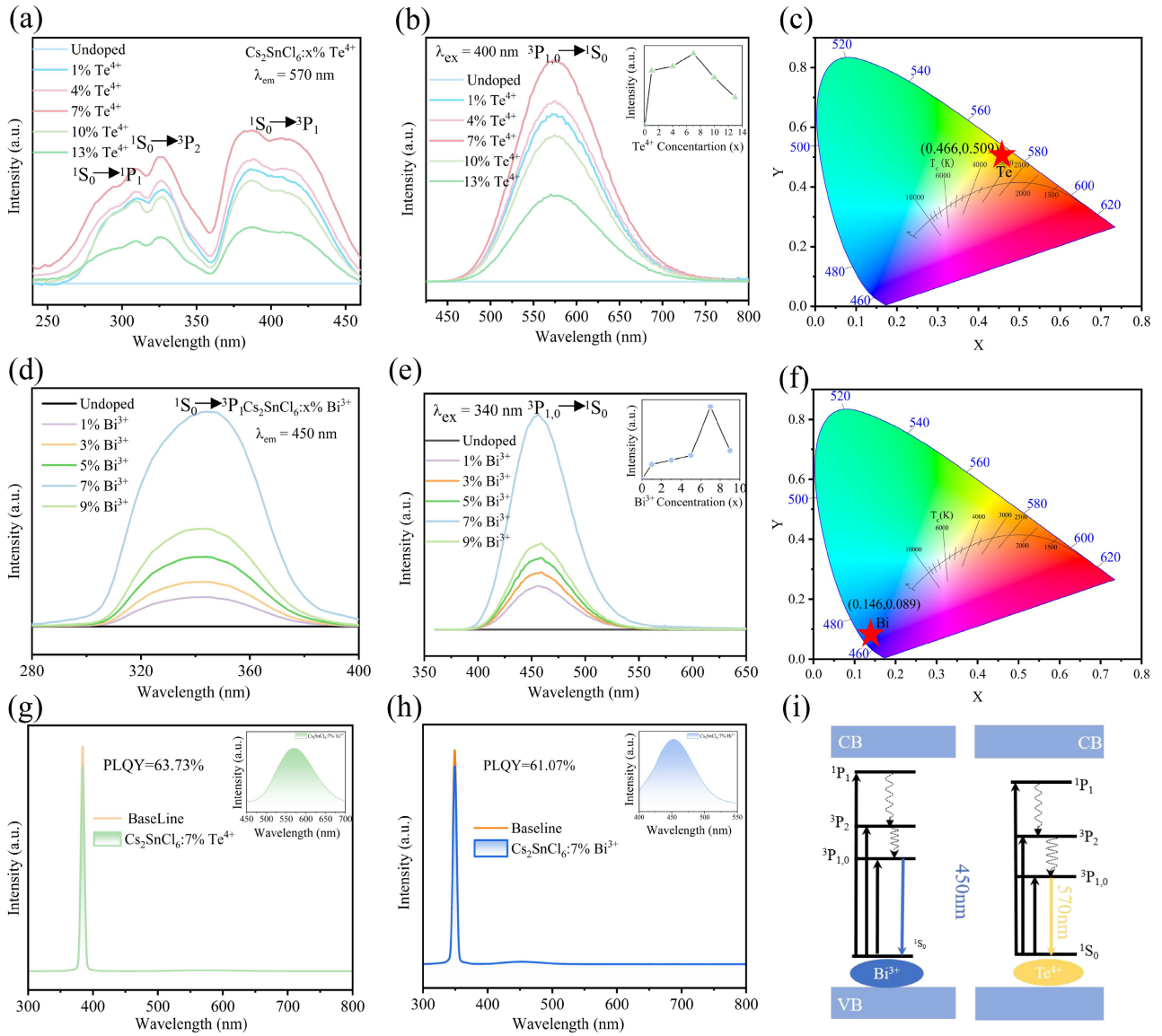


**Figure 1.** (a) Crystal structure and the coordination environment of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$ . (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07$ ) and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.07$ ). (c) Rietveld refinement result of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  MCs. (d) SEM image and elemental mapping images of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  (scale bar = 5  $\mu\text{m}$ )

**图 1.** (a)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  的晶体结构和配位环境示意图。(b)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07$ ) 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.07$ ) 的 XRD 图谱。(c)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  微米晶的 XRD 精修结果。(d)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  样品的 SEM 图像和元素分布图像

### 3.2. 光学性能的特征

如图 2(a) 为  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  和  $\text{Te}^{4+}$  离子掺杂的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  样品的激发光谱。  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  样品在 220~480 nm 的波段范围内, 并未出现激发峰。而  $\text{Te}^{4+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  的样品, 其光致发光光谱在 360~480 nm、300~360 nm 和 250~300 nm 出现宽的激发带。其与陈学元课题组所报道的激发峰位置一致, 可归属为  $\text{Te}^{4+}$  的特征激发带。其中, 387 和 425 nm 处的非对称双重态吸收带归属于  $\text{Te}^{4+}$  的自旋轨道允许的  $^1\text{S}_0 (^1\text{A}_{1g}) \rightarrow ^3\text{P}_1 (^3\text{T}_{1u})$  跃迁; 342 nm 处的单重态吸收带归属于振动诱导的  $^1\text{S}_0 (^1\text{A}_{1g}) \rightarrow ^3\text{P}_2 (^3\text{E}_u + ^3\text{T}_{2u})$  跃迁; 287、298 和 314 nm 处的非对称三重态吸收带归属于偶极允许的  $^1\text{S}_0 (^1\text{A}_{1g}) \rightarrow ^1\text{P}_1 (^1\text{T}_{1u})$  跃迁[22]。图 2(b) 显示, 在 400 nm 紫外光激发下,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  在 570 nm 处表现出明亮的黄色发射, 其 450~750 nm 的宽带发射可归属为  $\text{Te}^{4+}$  离子  $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$  的跃迁。随着  $\text{Te}^{4+}$  浓度从 0 增加到 0.07,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  的发光强度逐渐增大。随着  $\text{Te}^{4+}$  浓度的增加, 由于浓度猝灭效应, 其发光强度逐渐减小。折线图显示  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  的最佳  $\text{Te}^{4+}$  掺杂浓度为 0.07, 此时发光强度最高其发光的色坐标位于黄光区域, 色坐标为(0.466, 0.509), 如图 2(c) 所示。图 2(d) 所示,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$  样品的激发光谱表明 300~370 nm 的不对称激发带归属于自旋轨道允许的  $\text{Bi}^{3+}$  离子的  $^1\text{S}_0 (^1\text{A}_{1g}) \rightarrow ^3\text{P}_1 (^3\text{T}_{1u})$  跃迁。图 2(e) 显示, 在 340 nm 激发下, 掺  $\text{Bi}^{3+}$  的微米晶在 450 nm 处表现出明亮的蓝色发射。随着  $\text{Bi}^{3+}$  浓度从 0 增加到 0.07,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  的发光强度逐渐增大。 $\text{Bi}^{3+}$  离子的浓度进一步增加, 由于浓度猝灭效应, 发光强度逐渐减小。插图显示  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 0.07, 此时发光强度最高, 其发光的色坐标位于蓝光区域, 色坐标为(0.146, 0.089), 如图 2(f) 所示。从图 2(g) 可以观察到,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  的最高 PLQY 为 63.73%, PLQY 为发射的光子数目与吸收的光子数目比率, 如公式(1)所示。



**Figure 2.** (a) Photoluminescence excitation spectra ( $\lambda_{em} = 570 \text{ nm}$ ), (b) photoluminescence emission spectra ( $\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$ ), and (c) the corresponding CIE chromatic coordinate of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07, 0.10, 0.13$ ) samples. (d) Photoluminescence excitation spectra ( $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ), (e) photoluminescence spectra ( $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ ), and (f) the corresponding CIE chromatic coordinate of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07, 0.10, 0.13$ ) samples. (g) PLQY of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  (The inset is the local PL spectrum of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ ). (h) PLQY of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  (The inset is the local PL spectrum of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ ). (i) Mechanism diagram of PL of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  MCs, respectively

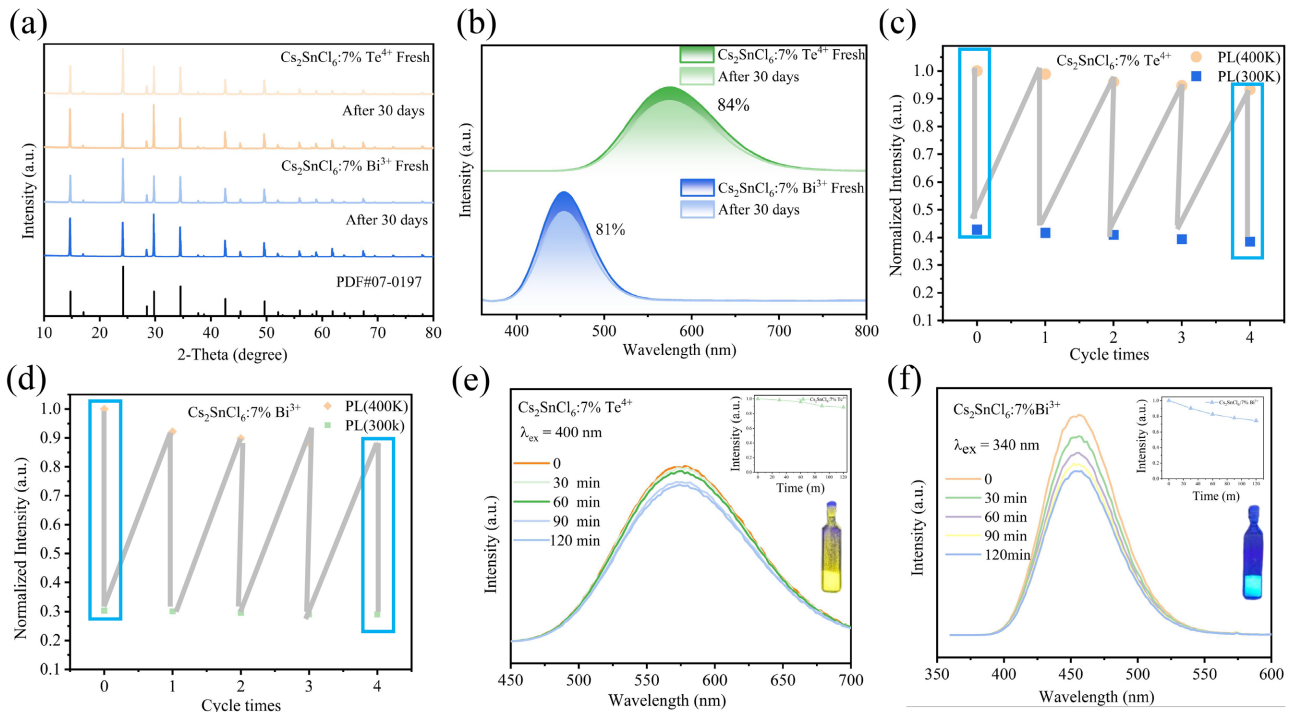
**图 2.**  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Te}^{4+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.07, 0.10, 0.13$ )的(a) 光致发光激发光谱( $\lambda_{em} = 570 \text{ nm}$ )以及(c) 光致发光光谱的色坐标图。  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ )的(d) 光致发光激发光谱( $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ), (e) 光致发光光谱( $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ )以及(f) 光致发光光谱的色坐标图。(g)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 的外量子效率(插图为  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 的局部光致发光光谱)。(h)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 的外量子效率(插图为  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 的局部光致发光光谱)。(i)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$ 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的光致发光机理图

$$\text{PLQY} = \frac{\text{发射光子的数目}}{\text{吸收的光子数目}} \quad (1)$$

插图为 450~700 nm 的  $\text{Te}^{4+}$ 的特征发射的局部放大光谱。同样的, 掺  $\text{Bi}^{3+}$ 的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ 也具有很高的 PLQY, 量子产率为 61.07%, 如图 2(h)所示, 插图为  $\text{Bi}^{3+}$ 在 400~550 nm 特征发射的局部放大光谱。在 340

nm 和 400 nm 的特征激发下, 激子由  $^1S_0$  基态跃迁到  $^1P_1$ 、 $^3P_2$ 、 $^3P_{0,1}$  激发态, 然后激子快速从  $^1P_1$ 、 $^3P_2$  非辐射弛豫到  $^3P_{0,1}$ , 然后从  $^3P_{0,1}$  返回基态, 分别产生 450 nm 的蓝色发射和 570 nm 的黄色发射, 如图 2(i) 所示。

### 3.3. $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$ 和 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$ 的稳定性表征



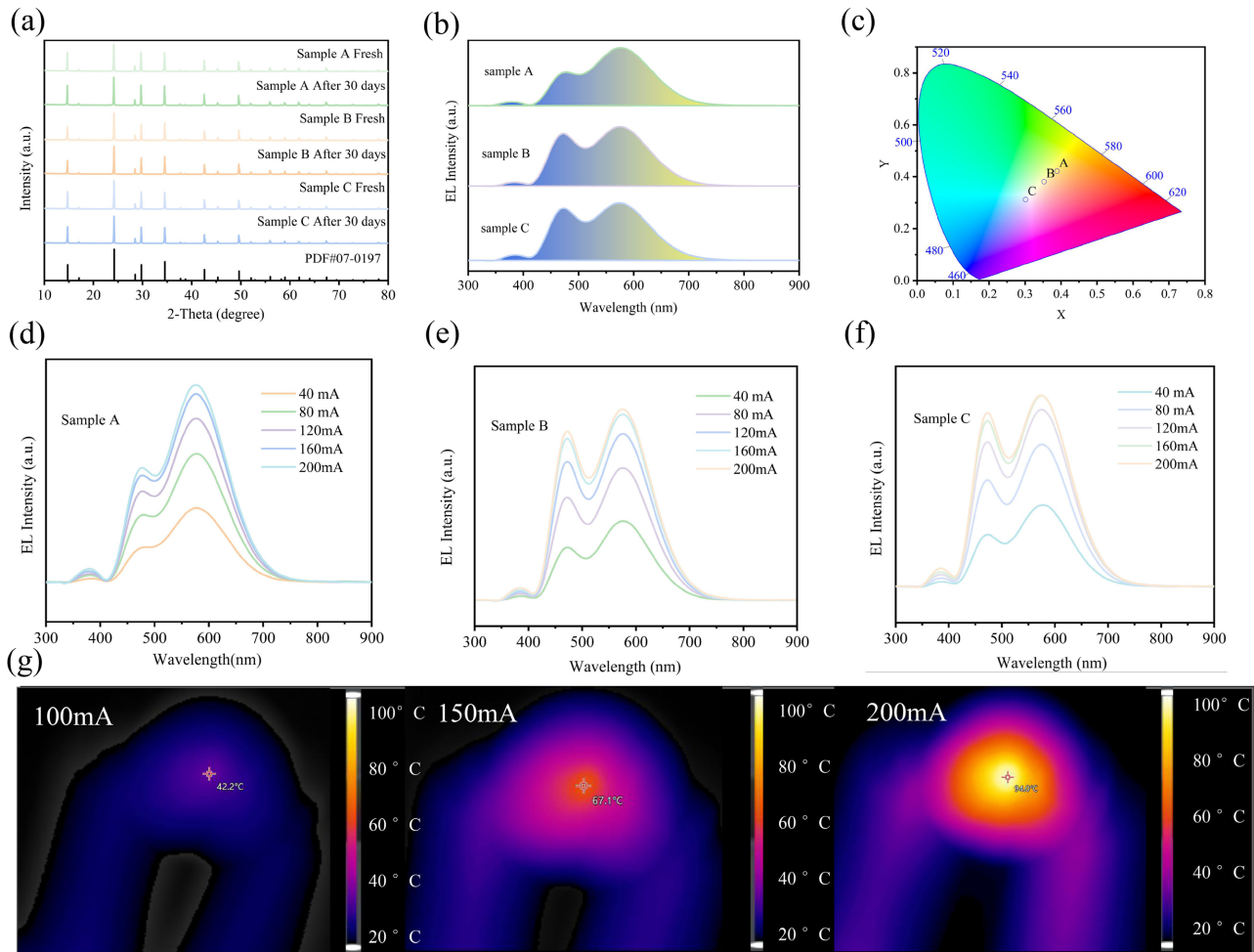
**Figure 3.** (a) XRD patterns of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  MCs recorded after deposited in ambient air for 30 days. (b) Photoluminescence spectra of  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  and  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  MCs recorded for the corresponding sample exposed in ambient air for 30 days. The plotted luminescence intensity of (c)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  and (d)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  recorded for 5 thermal cycles from 300 K to 400 K. PL spectra of (e)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  and (f)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  deposited in water for 0–120 mins, the upper inset plots the PL intensity change dependent on recorded time, the bottom inset show the corresponding photographs under 365 nm irradiation, respectively.

**图 3.** (a)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  暴露于环境空气中 30 天前后的 XRD 图谱; (b)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  暴露于环境空气中 30 天前后的光致发光光谱; (c)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和 (d)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  在 300 K 和 400 K 下 5 个热循环的归一化发光强度; (e)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和 (f)  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  放置于去离子水中 0–120 min 的光致发光光谱, 插图为其在去离子水中 365 nm 紫外光辐照下的照片

发光材料的稳定性是考虑其实际应用可靠性的一个重要方面。在这里, 我们详细研究了环境、温度和湿度对  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  微米晶的结构和光学性质的影响。在空气中放置 30 天后,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  微米晶的 XRD 衍射峰并没有发生偏移, 如图 3(a) 所示。这说明周围环境并没有引起明显结构改变, 表明该钙钛矿材料具备优异的环境稳定性。此外, 图 3(b) 给出了  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  暴露在空气中长时间后的光致发光强度的变化, 经过 30 天后, 二者仍能维持 80% 以上的光致发光强度。并且其发光峰并没有偏移, 说明长时间暴露在大气环境不会影响其发光性能, 具备良好的空气稳定性。 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  在连续五次冷却—加热循环中的光致发光强度如图 3(c) 和图 3(d) 所示。随着温度从 300 K 升高到 400 K, 非辐射弛豫和电子—声子耦合极大地增强, 导致热猝灭效应, 发光强度明显减弱。虽然样品的热稳定性较差, 但随着温度恢复到 300 K, 其强度仍能恢复到 90% 以上, 高温并没有破坏其结构, 表明其具备良好的结构稳定性。此外, 图 3(e) 和

3(f)中,  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 微米晶在水中浸泡 2 小时后能够保持初始 PL 强度的 80%, 插图显示  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 在去离子水中仍能保持明亮的黄光发射和蓝光发射, 表现出良好的水稳定性。  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 微米晶出色的空气、热和抗水稳定性, 以及高 PLQY 和覆盖整个可见光谱区域的发射意味着其可作为 LED 荧光材料的巨大优势。

### 3.4. WLED 器件的应用



**Figure 4.** (a) Powder XRD patterns of samples A, B, and C exposed to ambient air for 30 days, respectively. (b) Electroluminescence spectra of UV-pumped WLED based on Sample A, B, and C operated at 200 mA driving currents. The insets are photographs of the working WLEDs. (c) Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) color coordinates of the WLEDs at 200 mA driving current. Electroluminescence spectra of the UV-pumped WLED based on (d) sample A, (e) sample B, and (f) sample C at 40~200 mA driving currents. (g) Thermal images of sample C fabricates WLED devices at 100 mA, 150 mA, and 200 mA driving currents, respectively

**图 4.** (a) 样品 A、B 和 C 暴露于环境空气中 30 天前后的 XRD 图谱。(b) 基于样品 A、B、C 封装的紫外泵浦 WLED 在驱动电流 200 mA 下的电致发光光谱。插图为 WLED 的电致发光照片。(c) 样品 A、B、C 在驱动电流 200 mA 下的色坐标图。(d) 样品 A、(e) 样品 B 和(f) 样品 C 在 40~200 mA 驱动电流下 WLED 的发射光谱。(g) 样品 C 制作的 WLED 器件分别在在 100 mA、150 mA、200 mA 驱动电流下的热成像照片

为了确认  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ :  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 微米晶在固态照明中的潜在应用, 我们将不同比例(1:4, 1:5, 1:6)的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$ 和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$ 样品混合为样品 A、B 和 C。如图 4(a)所示, 三种不同比例的样品混合 XRD 的衍射峰并没有改变, 说明物理混合并没有引起结构变化。样品放置 30 天后, 其衍

射峰位置与强度并没有发生变化,说明该系列样品仍具有优异的环境稳定性。通过把样品 A、B 和 C 与市场上 365 nm 的紫外 InGaN 芯片结合制备了三种不同的 WLED,如图 4(b)所示。所制备的 WLED 可发出明亮的白光,光谱覆盖整个可见区域,范围为 400~750 nm。上述三种 WLED 的 CIE 颜色坐标分别为 (0.388, 0.421)、(0.352, 0.381)和(0.301, 0.312),如图 4(c)所示。这意味着该 LED 器件可实现从暖白光到冷白光的转化, CCT 分别为 7370 K、6237 K、7422 K。值得注意的是,样品 C 的显色指数(CRI)高达 93,远高于常用的荧光灯( $\approx 65$ ),与昂贵的混合荧光粉所达到的值相当,可满足对色彩要求严格的高级应用。为了评估 WLED 在不同驱动电流下的性能,图 4(d)~(f)分别采集了样品 A、B 和 C 相应的发射光谱。随着驱动电流的增大,发射强度呈单调增加,这表明所制备的三种不同 WLED 都具有良好的稳定性,在高电流下也能正常工作。同时,利用红外摄像机对不同驱动电流下 WLED 的表面温度进行了监测。如图 4(g)所示,当驱动电流从 100 mA 增加到 200 mA 时,灯珠的温度从 42.0°C 升高到 94.9°C。该 LED 器件运行过程中温度变化表明输入电能转化为热量,但上述样品仍表现出良好的光输出性能,显示了所开发  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:0.07\text{Bi}^{3+}$  微米晶用作为 WLED 用荧光材料的潜力。

#### 4. 结论

总之,本工作通过水热法制备了  $\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Bi}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  微米晶。上述发光中心可实现高效的  $\text{Te}^{4+}$  离子  $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁的 570 nm 黄光发射和  $\text{Bi}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁引起的 450 nm 蓝光发射。所开发荧光材料的光致发光量子产率分别可达 61.07%、63.73%,其在空气环境、热、水中都具有优异的稳定性。此外,混合不同比例的  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$  和  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Bi}^{3+}$  微米晶可实现从暖白光到冷白光的调谐,其光输出色温从 6237 K 变化到 7422 K,最高显色指数高达 93。即使在高电流密度下,这两种荧光材料仍具有稳定的光输出。因此,本工作表明过渡金属离子掺杂的无铅卤化物钙钛矿可作为高效荧光材料,有望实现高性能荧光转换 WLED 器件。

#### 致 谢

1) 四川省自然科学基金 Natural Science Foundation of Sichuan Province (Grant No.2022NSFSC2005)资金支持。

2) 大学生国家级创业训练《便携式医疗 X 射线成像》和省级创业训练《便携式 X 射线医疗成像》项目支持。

#### 参考文献

- [1] Zuo, Z.H., Peng, Y.Y., Li, J.H. Wang, X.J., Liu, Z.Q. and Chen, Y.B. (2022) Thermal-Responsive Dynamic Color-Tunable Persistent Luminescence from Green to Deep Red for Advanced Anti-Counterfeiting. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 136976. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136976>
- [2] Dai, M.Q., Zhou, B., Fang, X.Y. and Yan, D.P. (2022) Two-Dimensional Hybrid Perovskitoid Micro/Nanosheets: Colorful Ultralong Phosphorescence, Delayed Fluorescence, and Anisotropic Optical Waveguide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 40223-40231. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c11164>
- [3] Jia, M.C., Chen, X., Sun, R.R., Wu, D., Li, X.J., Shi, Z.F., Chen, G.Y. and Shan, C.X. (2023) Lanthanide-Based Ratiometric Luminescence Nanothermometry. *Nano Research*, **16**, 2949-2967. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4882-7>
- [4] Xu, L.J., Plaviak, A., Lin, X.S., Worku, M., He, Q.Q., Chaaban, M., Kim, B.J. and Ma, B.W. (2020) Metal Halide Regulated Photophysical Tuning of Zero-Dimensional Organic Metal Halide Hybrids: From Efficient Phosphorescence to Ultralong Afterglow. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **59**, Article ID: 23067. <https://doi.org/10.1002/anie.202010555>
- [5] Guo, Q.X., Zhao, X., Song, B.X., Luo, J.J. and Tang, J. (2022) Light Emission of Self-Trapped Excitons in Inorganic Metal Halides for Optoelectronic Applications. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2201008. <https://doi.org/10.1002/adma.202201008>



- [6] Zhang, H., Yang, Z., Zhao, L., Cao, J.Z., Yu, X., Yang, Y., Yu, S.F., Qiu, J.B. and Xu, X.H. (2020) Long Persistent Luminescence from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, **8**, Article ID: 2000585. <https://doi.org/10.1002/adom.202000585>
- [7] Yang, R.T., Yang, D.W., Wang, M., Zhang, F., Ji, X.Z., Zhang, M.Y., Jia, M.Y., Chen, X.C., Wu, D., Li, X.J., Zhang, Y., Shi, Z.F. and Shan, C.X. (2023) High-Efficiency and Stable Long-Persistent Luminescence from Undoped Cesium Cadmium Chloride Crystals Induced by Intrinsic Point Defects. *Advanced Science*, **10**, e2207331. <https://doi.org/10.1002/advs.202207331>
- [8] Liu, N.Q., Zheng, W., Sun, R.J., Li, X.L., Xie, X.Y., Wang, L.Y. and Zhang, Y.H. (2021) Near-Infrared Afterglow and Related Photochromism from Solution-Grown Perovskite Crystal. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 202110663. <https://doi.org/10.1002/adfm.202110663>
- [9] Chen, X., Wang, X., Zhang, X. and Zhang, Y. (2022) Mn<sup>2+</sup>-Activated Afterglow in a Transparent Perovskite Crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **13**, 8163-8168. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c02216>
- [10] Zhou, X., Han, K., Wang, Y., Jin, J., Jiang, S., Zhang, Q. and Xia, Z. (2023) Energy-Trapping Management in X-Ray Storage Phosphors for Flexible 3D Imaging. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2212022. <https://doi.org/10.1002/adma.202212022>
- [11] Zhong, C., Li, L., Chen, Q., Jiang, K., Li, F., Liu, Z. and Chen, Y. (2023) Enhanced Exciton-to-Mn<sup>2+</sup> Energy Transfer in 3D/0D Cesium-Lead-Chloride Composite Perovskites. *Advanced Optical Materials*, **11**, Article ID: 2202321. <https://doi.org/10.1002/adom.202202321>
- [12] Liu, Y., Zhang, X., Wang, X., Yan, S., Liang, Y. and Zhang, Y. (2023) Ultralong Afterglow and Unity Quantum Yield from a Transparent CsCdCl<sub>3</sub>:Mn Crystal. *Aggregate*, **4**, Article No. e334. <https://doi.org/10.1002/agt2.334>
- [13] Tang, Z., Liu, R., Chen, J., Zheng, D., Zhou, P., Liu, S., Bai, T., Zheng, K., Han, K. and Yang, B. (2022) Highly Efficient and Ultralong Afterglow Emission with Anti-Thermal Quenching from CsCdCl<sub>3</sub>:Mn Perovskite Single Crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **61**, e202210975. <https://doi.org/10.1002/anie.202210975>
- [14] Zheng, W., Li, X., Liu, N., Yan, S., Wang, X., Zhang, X., Liu, Y., Liang, Y., Zhang, Y. and Liu, H. (2021) Solution-Grown Chloride Perovskite Crystal of Red Afterglow. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **60**, 24450-24455. <https://doi.org/10.1002/anie.202110308>
- [15] Z., Tan, Y., Chu, J., Chen, J., Li, G., Ji, G., Niu, L., Gao, Z., Xiao, J., Tang, (2020) Lead-Free Perovskite Variant Solid Solutions Cs<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub>: Bright Luminescence and High Anti-Water Stability. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2002443.
- [16] Wang, X., Zhang, X., Yan, S., Liu, H. and Zhang, Y. (2022) Nearly-Unity Quantum Yield and 12-Hour Afterglow from a Transparent Perovskite of Cs<sub>2</sub>NaScCl<sub>6</sub>:Tb. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **61**, e202210853. <https://doi.org/10.1002/anie.202210853>
- [17] Kim, H., Bae, S.-R., Lee, T.H., Lee, H., Kang, H., Park, S., Jang, H.W. and Kim, S.Y. (2021) Enhanced Optical Properties and Stability of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals through Nickel Doping. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2102770. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102770>
- [18] Zheng, W., Sun, R., Liu, Y., Wang, X., Liu, N., Ji, Y., Wang, L., Liu, H. and Zhang, Y. (2021) Management of Lead-Free Perovskite Nanocrystals through Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 6404-6410. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c20230>
- [19] Yu, J., Kong, J., Hao, W., Guo, X., He, H., Leow, W.R., Liu, Z., Cai, P., Qian, G., Li, S., Chen, X. and Chen X. (2019) Broadband Extrinsic Self-Trapped Exciton Emission in Sn-Doped 2D Lead-Halide Perovskites. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1806385. <https://doi.org/10.1002/adma.201806385>
- [20] Zeng, Z., Sun, M., Zhang, S., Zhang, H., Shi, X., Ye, S., Huang, B., Du, Y. and Yan, C. (2022) Rare-Earth-Based Perovskite Cs<sub>2</sub>AgScCl<sub>6</sub>:Bi for Strong Full Visible Spectrum Emission. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 202204780. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204780>
- [21] Tan, Z.F., Li, J.H., Zhang, C., Li, Z., Hu, Q.S., Xiao, Z.W., Kamiya, T., Hoson, H., Niu, G.D., Lifshitz, E., Cheng, Y.B. and Tang, J. (2018) Highly Efficient Blue-Emitting Bi-Doped Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> Perovskite Variant: Photoluminescence Induced by Impurity Doping. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1801131. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801131>
- [22] Zhang, W., Zheng, W., Li, L., Huang, P., Gong, Z., Zhou, Z., Sun, J., Yu, Y. and Chen, X. (2022) Dual-Band-Tunable White-Light Emission from Bi<sup>3+</sup>/Te<sup>4+</sup> Emitters in Perovskite-Derivative Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> Microcrystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **61**, e202116085. <https://doi.org/10.1002/anie.202116085>