

引用:郑永卓,张万旭,刘玫,等. Sb^{3+} 掺杂实现锡(IV)基金属卤化物的高效自限域发射[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(4): 535-542.

Citation: ZHENG Yongzhuo, ZHANG Wanxu, LIU Mei, WEI Wenqing, WANG Juan, GUO Fengwan. Sb^{3+} doping enables efficient self-trapped emission of Tin(IV)-based metal halides[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(4): 535-542.

文章编号 1672-6634(2025)04-0535-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024120020

Sb^{3+} 掺杂实现锡(IV)基金属卤化物的高效自限域发射

郑永卓,张万旭,刘玫,魏文卿,王娟,郭枫晚

(湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062)

摘要 采用降温结晶法合成了一种新型零维有机-无机杂化金属卤化物 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6$ ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ 为 4-(乙氨基)吡啶),其室温下的光致发光量子产率为 4.30%。引入具有 $5s^2$ 孤对电子的 Sb^{3+} 得到 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$,该卤化物在 680 nm 处呈现出稳定的高效橙红色宽带发射,斯托克斯(Stokes)位移为 335 nm,量子产率高达 63.14%,同时具备良好的空气稳定性和热稳定性。经理论计算与研究分析发现, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 的高效宽带发射归因于自限域激子(self-trapped excitons, STE)发射。此项工作提出一种有效的掺杂途径来实现高效自限域发射,挖掘了锡(IV)基金属卤化物在橙红光荧光粉中的潜力。

关键词 锡基金属卤化物;光致发光;铟掺杂;高效自限域发射

中图分类号 TQ422

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



本文含有增强出版内容。

Sb^{3+} doping enables efficient self-trapped emission of tin(IV)-based metal halides

ZHENG Yongzhuo, ZHANG Wanxu, LIU Mei, WEI Wenqing,
WANG Juan, GUO Fengwan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract A novel zero-dimensional organic-inorganic hybrid metal halide $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6$ (where $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ represents 4-(ethylaminomethyl)pyridine) was synthesized by a reduced temperature crystallization method with a photoluminescence quantum yield of 4.30% at room temperature. Subsequently, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ was obtained by introducing Sb^{3+} with $5s^2$ lone pair of electrons, which showed stable and efficient orange-red broadband emission at 680 nm, with a Stokes shift of 335 nm, a quantum yield as high as 63.14% and good stability in air and thermal conditions. Theoretical calculations and research analyses show that the efficient broadband emission of $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ is attributed to self-trapped exciton (STE) emission. This work proposes an effective doping pathway to achieve efficient self-trapped emission, and explores the potential of tin(IV)-based metal halides in orange-red phosphors.

收稿日期:2024-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(22005089);国家大学生创新创业训练计划项目(202310512007)资助

通信作者:王娟,女,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:钙钛矿发光材料,E-mail:wangjuan_hd@163.com;郭枫晚,女,汉族,博士,副教授,研究方向:钙钛矿发光材料,E-mail:fwg@pku.edu.cn.

Keywords tin-based metal halide; photoluminescence; antimony doped; efficient self-trapped emission

0 引言

近年来,有机-无机杂化金属卤化物(Organic-Inorganic Metal Halides, OIMHs)已经成为了一种新兴的半导体晶体材料,因其溶液可加工、低成本和易于合成等特性备受关注^[1],并在光伏电池、传感器、激光器^[2]、发光二极管(LED)^[3]和非线性光学(NLO)晶体等光电子材料领域得到广泛应用^[4]。在 OIMHs 扭曲结构中的强电子-声子耦合将导致自捕获激子(self-trapped excitons, STEs)的形成,进而导致宽带发射,如(EDBE)PbX₄ [X = Cl, Br, I; EDBE: 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylammonium)], 即 2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)阳离子)和(C₆H₁₆N₂)PbBr₄ 和(C₅H₁₄N₂)₂Pb₃Br₁₀^[1,5]。然而这些材料在 LED 应用中还存在一些问题,例如 Pb 基 OIMHs 的毒性阻碍了其发展应用^[3,6-7],而三维或二维 OIMHs 因其较高的结构维数,导致其光致发光量子产率(PLQY)相对较低。

基于上述原因,需寻求其他可替代元素来解决上述问题。通过研究发现,在已报道的数十种无铅 OIMHs 中,常选用 Sn、Ge、Sb、Bi、In、Cd、Zn、Cu 和 Mn 等元素作为中心阳离子。在各种环境友好的替代品中,与 Pb 同族且具有相似离子半径和电子结构的 Sn(II)被认为是最有前途的替代品^[8-9]。在已报道的 Sn 基 OIMHs 中,Bmpip₂SnBr₄ (Bmpip: 1-butyl-1-methylpiperidinium, 即 1-丁基-1-甲基哌啶阳离子)展现出优越的光致发光(PL)性能^[10], (C₄N₂H₁₄Br)₄SnBr₆ 具有接近 100% 的 PLQY^[11],但 Sn(II)易受空气氧化而不稳定。相比之下,Sn(IV)基 OIMHs 具有优异的稳定性,其八面体具有优异的发光性能^[2]。但目前对零维(0D)Sn(IV)基 OIMHs 的研究较少,Lin 等人^[12]发现了一种 0D (C₅N₂H₁₄)SnCl₆ 单晶,其显色指数在 80~97 之间可调,显示出暖白光发射。但是这些单晶的 PLQY 都比较低。研究发现,掺杂策略是改善金属卤化物光学特性的有效手段,通过掺杂杂质离子,可以在晶格中形成新的无机多面体,作为新的发光中心,从而优化发光强度。例如 Yang 等人^[13]通过掺杂使得原本几乎不发光的 Cs₂SnCl₆ 产生明亮的荧光发射,且实现了 Cs₂SnCl₆ 对空气、高温和有机溶剂的稳定性。Zhang 等人^[14]通过掺杂 Te⁴⁺ 使得(C₄H₇N₂)₂SnCl₆ 在室温下显示出宽带橙色发射,同时有效提高了其 PLQY。

本文选择 Sn⁴⁺ 作为 OIMHs 的 B 位无机阳离子,利用降温结晶法成功合成了一种新型 0D OIMHs C₈H₁₄N₂SnCl₆,为了增强其发光性能,在晶格中引入 Sb³⁺ 得到了 C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 单晶。对其晶体结构进行了表征,并对其光学性能进行了研究。

1 实验

[4-(乙氨甲基)吡啶](C₈H₁₂N₂, 97%)、SnSO₄ (99.0%) 和 SbCl₃ (99.9%) 购自 Macklin 公司;HCl(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。上述化学品在使用前未经进一步提纯。

1.1 样品合成

将 C₈H₁₂N₂ (139 μL) 和 SnSO₄ (0.214 g) 溶解于 10 mL HCl 中,在 100 °C 下加热,持续搅拌至澄清;随后将混合溶液转移至 80 °C 烘箱中,以 2 °C/h 的速度程序降温至室温,最后获得透明晶体。采用相同的方法合成了 Sb 掺杂的 C₈H₁₄N₂SnCl₆, SbCl₃ 和(SnSO₄ + SbCl₃) 的投料物质的量比分别为 0.17、0.23、0.28 和 0.37。

1.2 样品表征

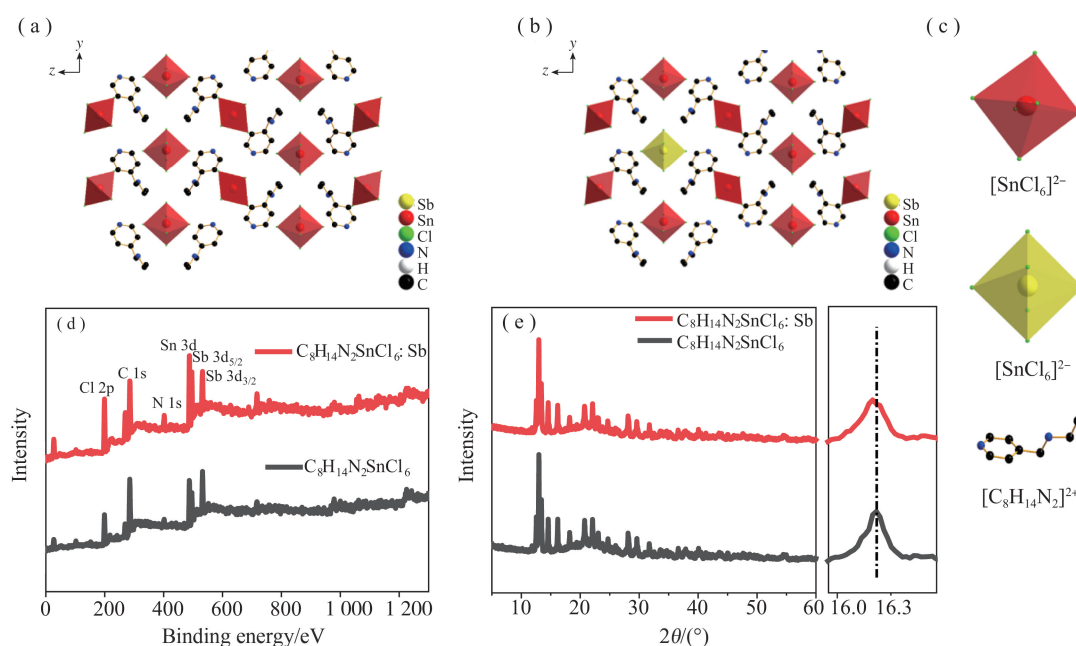
采用 Bruker APEX DUO II 单晶 X 射线衍射仪采集 300 K 下单晶 X 射线衍射(SCXRD)图谱数据。采用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪记录粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱。采用爱丁堡仪器的 FLS 980 荧光光谱仪在室温下记录所有样品的稳态发射(PL)和激发(PLE)光谱。采用紫外可见分光光度计(SHIMADZU, UV3600Plus)测试微晶粉末的漫反射光谱。采用 NETZSCH TG209F3 热重分析仪测试热重分析(TGA)曲线(N₂ 气氛,升温速率为 10 K/min)。采用扫描电子显微镜(Sigma 500)测试单晶形貌。采用能量色散光谱(XFlash)测定元素的组成和分布。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific Escalab

250 Xi)分析元素组成和化学环境。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和纯度分析

单晶 X 射线衍射(SCXRD)显示 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 晶体结构呈现出两种相互独立的组分,分别为无机八面体 $[SnCl_6]^{2-}$ 以及有机胺离子组分 $[C_8H_{14}N_2]^{2+}$ [图 1(a,c)]。在无机组分中,其中 Sn^{4+} 和六个 Cl^- 配位形成八面体结构,再被有机阳离子 $[C_8H_{14}N_2]^{2+}$ 均匀隔开散落分布,形成典型的 0D 结构,属于典型的 $Pbcm$ 空间群的正交晶系,其晶胞参数为: $a = 0.747\ 94\ (10)\ nm$ 、 $b = 1.555\ 35\ (18)\ nm$ 、 $c = 2.821\ 2(4)\ nm$ 、 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$ 、 $Z = 8$ 。 $Sn-Cl$ 键长度为 $0.238\ 8\sim 0.247\ 7\ nm$,键角为 $85.67^\circ\sim 179.02^\circ$ (详细数据见表 S1~S6)。 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的单晶结构图显示, Sb^{3+} 的掺杂部分取代了结构中 Sn^{4+} 的位置,形成新的八面体 $[SbCl_6]^{3-}$,但没有改变结构的整体框架[图 1(b)](表 S7~S12)。未掺杂和 Sb^{3+} 掺杂的 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 XPS 光谱见图 1(d)和图 S1,位于 487.5 和 $496\ eV$ 的峰分别来自 Sn^{4+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$;位于 532 和 $541.2\ eV$ 的峰可归因于 Sb^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ ^[2,14-16]。XPS 结果证实了样品中只存在+4 价态的 Sn。



注:(a) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的晶体结构;(b) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的晶体结构;(c) 有机阳离子 $[C_8H_{14}N_2]^{2+}$ 和 $[SnCl_6]^{2-}$ 、 $[SbCl_6]^{3-}$ 八面体;(d) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 XPS 光谱;(e) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 XRD 图谱。

图 1 样品的晶体结构、XPS 光谱和 XRD 图谱

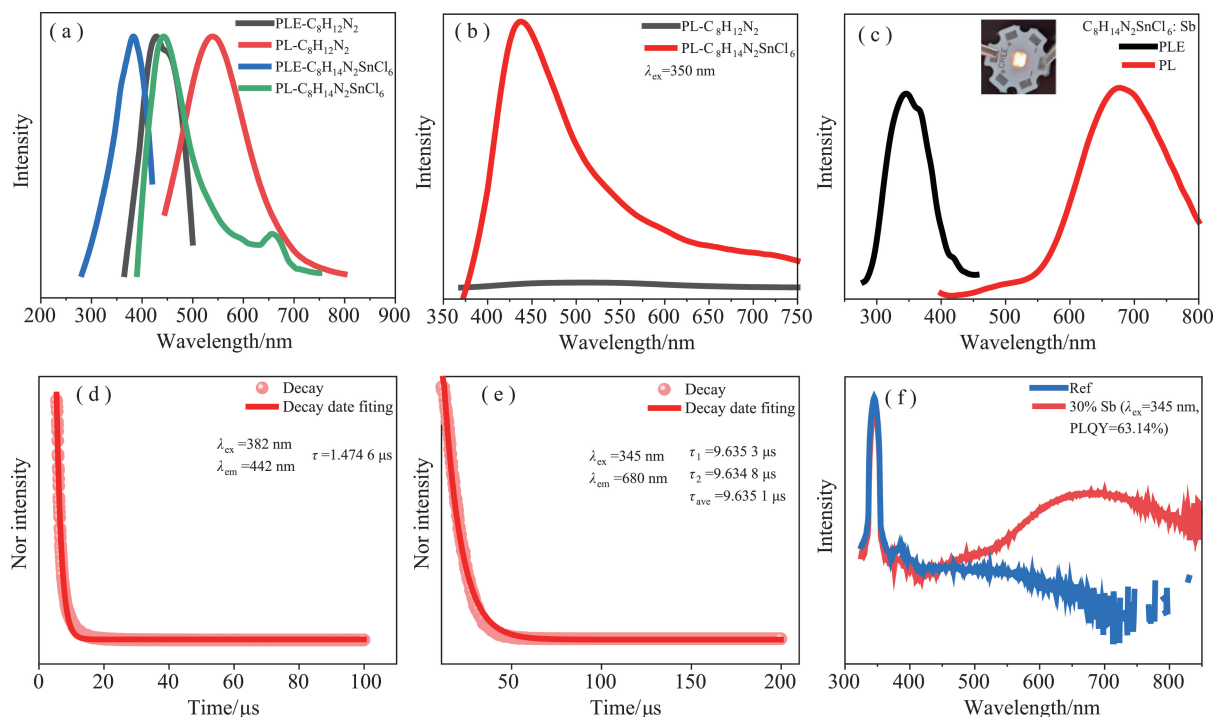
Fig. 1 Crystal structures, XPS spectra and XRD patterns of samples

元素分布图显示了 Sn 和 Cl 在 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 晶体中的均匀分布(图 S2)以及 Sn、Sb 和 Cl 在 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 晶体中的均匀分布(图 S3)。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定了 Sb^{3+} 的掺杂量,结果见表 S13。 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 SCXRD 和 PXRD 图谱吻合,表明化合物的相纯度较高。 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 PXRD 衍射峰吻合,表明它们均具有较高的结晶度(图 S4)。此外,如图 1(e)所示, $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 XRD 衍射峰随着结构中掺杂元素的增加,向较低的角度偏移。这是由于 Sn^{4+} ($0.069\ nm$)离子被离子半径较大的 Sb^{3+} ($0.076\ nm$)所取代,导致晶格膨胀,使得衍射峰向较低的角度偏移^[16-17]。XPS 和能量色散 X 射线光谱(EDS)结果证实 Sb^{3+} 成功均匀掺杂进 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 结构中。

2.2 稳定性分析

将 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 单晶在室温下暴露于空气中 60 天后,对其 XRD 谱图进行检

测,结果显示二者衍射峰匹配度高,未出现峰减少或其他杂相峰,仅强度有所变化,说明二者单晶均具有较好的空气稳定性,利于长期储存(图 S5)。对二者进行了热重分析(TGA),结果显示 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 在约 210 $^{\circ}C$ 时,开始出现失重,归因于有机部分开始解离。当温度达到 285 $^{\circ}C$ 时,有机配体完全消失(总质量损失约 29.3%,理论值为 28.9%),随后无机部分开始解离。当温度达到 460 $^{\circ}C$ 时,最后剩下总质量为 33% 的金属氧化物。 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 TGA 曲线与未掺杂的 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 TGA 曲线几乎一致,由此可见 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 单晶均具有较好的热稳定性(图 S6)。



注:(a) $C_8H_{12}N_2$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 PLE 和 PL 光谱;(b) 在 350 nm 激发下 $C_8H_{12}N_2$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 PL 光谱;(c) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的室温 PLE 和 PL 光谱(插图显示了橙红色 LED 的光学图像);(d) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 在 382 nm 激发和 442 nm 发射时的寿命衰减曲线;(e) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 在 345 nm 激发和 680 nm 发射时的寿命衰减曲线;(f) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:30\% Sb$ 在室温下的 PLQY 光谱。

图 2 样品的荧光性能

Fig. 2 Fluorescent properties of samples

2.3 荧光性能分析

图 2(a)为 $C_8H_{12}N_2$ 有机配体和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 单晶的激发和发射图谱。 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 在 382 nm 的激发波长下,在 400~500 nm 有一个较窄的主要发射峰,峰值位于 442 nm;在 656 nm 处还有一个小的发射峰,半峰宽(FWHM)约为 91 nm,Stokes 位移约为 60 nm。据此计算出 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 CIE 色坐标为 (0.204 5, 0.185 2),PLQY 约为 4.34%。较低的 PLQY 可能是由于 Sn^{4+} 高价位的电子激发困难所致[图 S7(a,b)]^[9]。如图 2a 所示,可以得知 $C_8H_{12}N_2$ 有机配体本身有荧光现象, $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 单晶也有荧光现象。为了证明 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 单晶荧光现象主要是由无机八面体导致而不是有机配体 $C_8H_{12}N_2$ 所致,进行了进一步测试。有机配体 $C_8H_{12}N_2$ 的激发波段在 365~500 nm, $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 单晶的激发波段在 280~420 nm。选择激发波长为 350 nm, $C_8H_{12}N_2$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 二者的发射峰如图 2(b)所示。在 350 nm 激发下,有机配体 $C_8H_{12}N_2$ 几乎没有发射峰,而 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 单晶在 442 nm 处存在较窄的发射峰,且 656 nm 处的小的发射峰几乎完全消失。据此,可以推断 442 nm 处的发射峰是由无机八面体导致的,656 nm 处的小的发射峰是由有机配体导致的。因此可以得出结论单晶 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的蓝色发光是由 $[SnCl_6]^{2-}$ 无机八面体导致。

$C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的室温 PLE 和 PL 光谱如图 2(c)所示。在 345 nm 的激发下, $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 在

600~800 nm 范围内表现出较宽的橙黄色发射,峰值在 680 nm 处,Stokes 位移约为 335 nm,FWHM 约为 173 nm。据此计算出 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的 CIE 色度坐标为(0.568 3,0.377 6)(图 S8)。在 382 nm 激发、442 nm 发射条件下,采用单指数函数拟合得到 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的 PL 寿命 τ 为 1.474 6 μ s〔如图 2(d)所示〕,与大多数报道的有机-无机杂化蓝光发射材料相当^[9]。在 345 nm 激发、680 nm 发射的条件下,采用双指数函数拟合得到 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的 PL 长寿命 τ_1 为 9.635 3 μ s,短寿命 τ_2 为 9.634 8 μ s,平均寿命 τ_{ave} 为 9.635 1 μ s〔图 2(e)〕,表明存在三重态辐射复合。大的 Stokes 位移、宽的 FWHM 和微秒的 PL 寿命表明 680 nm 处的发射来自三重态 STE 发射,与其他 Sb³⁺ 掺杂 OIMHs 相似^[18]。量子产率为 63.14%〔图 2(f)〕,量子产率的大幅度增加归因于 Sb³⁺ 的掺杂,形成了[SbCl₆]³⁻八面体。

对于 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb,随着掺杂比例增加,量子产率逐渐增加,在掺杂比例在 30%时达到最大值。随着 Sb³⁺ 掺杂浓度的进一步增加,由于浓度猝灭效应,发射强度开始降低^[17],量子产率逐渐降低。结果表明,在掺杂比例为 30%时量子产率最高,为 63.14%,说明此时 Sb 在晶格中对于 Sn 的取代达到了饱和(图 S9)。C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的吸收在 210 和 265 nm 附近处有两个峰,而掺杂 Sb³⁺ 的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的吸收在 345 nm 附近出现额外的峰,与激发光谱中的 345 nm 处的峰对应。这与其他 0D 结构中掺杂 Sb³⁺ 导致的带隙收缩相似^[19]。此外,随着掺杂金属离子浓度的增加,新的吸收峰强度减弱,表明这些吸收峰归属于掺杂金属离子(Sb³⁺)的跃迁〔图 S10(a)〕。

C₈H₁₄N₂SnCl₆ 吸收带边值为 4.02 eV,Sb³⁺ 掺杂的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 吸收带边值为 3.24 eV〔图 S10(b,c)〕。C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 与 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 相比,出现了以 680 nm 为中心的发射峰,强度要比未掺杂的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的发射峰强度大的多,后者发射峰强度几乎可以忽略不计,并且随着 Sb³⁺ 掺杂含量的增加,发射峰只有强度的变化,没有其他额外的发射峰出现〔图 S11(a)〕,说明 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的光致发光是由 Sb³⁺ 掺杂引起的。

2.4 荧光发射机理

通过改变激发波长的 PL 光谱探究了 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的发射机理。对于 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb,改变激发波长后,随着激发波长的增大,PL 光谱中始终只存在单一的发射峰,且发射峰位置基本不变,表明 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的发射能量不随激发能量的改变而变化〔图 S11(b)〕。该样品只有单一的发射通道,属于 STEs 发射。在不同的激发波长下,C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的色坐标分别为(0.528 7,0.377 4),(0.543 0,0.384 4),(0.569 1,0.380 0),(0.577 3,0.366 1),(0.538 2,0.338 4)和(0.519 1,0.369 6)〔图 S11(c)〕,C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的发光颜色在橙红光区域波动。如图 S11(c)插图所示,在自然光下,Sb³⁺ 掺杂的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 晶体不发光,而在 365 nm 光照射下,Sb³⁺ 掺杂的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 晶体表现出明亮的橙黄色光。

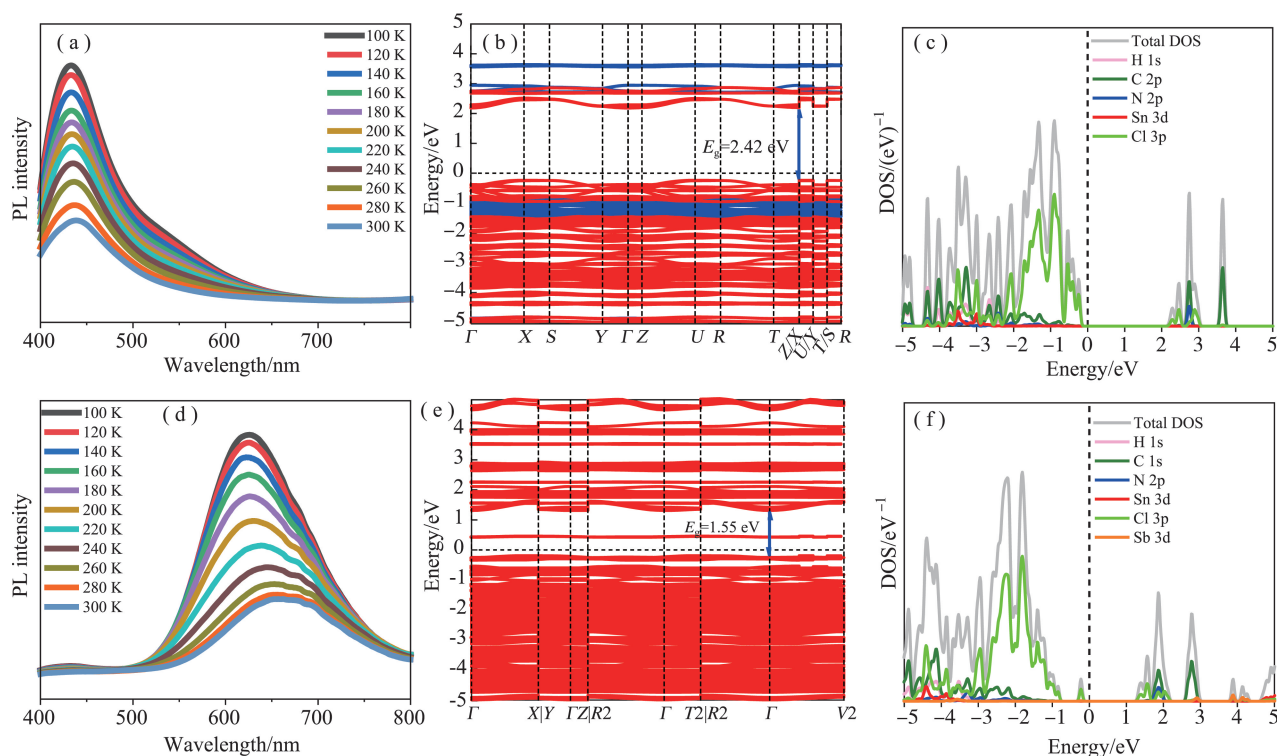
如图 3(a,d)所示,在不同温度(100~300 K)下,C₈H₁₄N₂SnCl₆ 和 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的 PL 强度随着温度的降低而增大,这与声子-激子耦合会加剧非辐射复合的模型一致^[18],符合 STEs 发射的特征。根据 Arrhenius 方程可计算出激子结合能(E_b)^[19]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

其中 $I(T)$ 为不同温度下 PL 强度的积分; I_0 为 0 K 下 PL 强度的积分; k_B 为玻尔兹曼常数。通过公式拟合得到 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 和 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的 E_b 分别为 54 meV 和 70 meV〔图 4(a,b)〕,高于室温下的热能(26.0 meV)。较大的 E_b 使得 STEs 在常温甚至更高温度下稳定存在,进一步证明了其发射机理为 STEs 发射^[16]。

此外,FWHM 在高温下变宽,这是由于电子-声子相互作用的增强。随着温度的变化,C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的发光中心位置没有明显变化。从以上实验结果可知,C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的荧光现象并非来自多种辐射机制^[9];随着温度的升高,电子-声子相互作用增强导致带隙缩小,C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的荧光发射峰呈红移趋势,热膨胀和电子-声子相互作用是导致半导体带隙随温度变化的两个主要因素。当电子-声子相互作用贡献占主

导时,温度升高会导致半导体的带隙出现红移^[17]。然而,当热膨胀的贡献占主导时,温度升高会使晶格膨胀,降低两个价电子轨道(s 和 p)之间的相互作用,导致价带宽度减小、带隙增大,从而使荧光峰出现蓝移。而在 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 中,电子-声子相互作用贡献占主导,因此, $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的荧光发射峰呈现红移趋势。



注:(a) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 随温度变化的 PL 光谱;(b) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的能带结构计算结果;(c) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的态密度计算;(d) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:30\% Sb$ 随温度变化的 PL 光谱;(e) Sb^{3+} 掺杂的 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的能带结构计算结果;(f) Sb^{3+} 掺杂的 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的态密度计算。

图 3 样品的 PL 光谱、能带结构计算结果和态密度计算

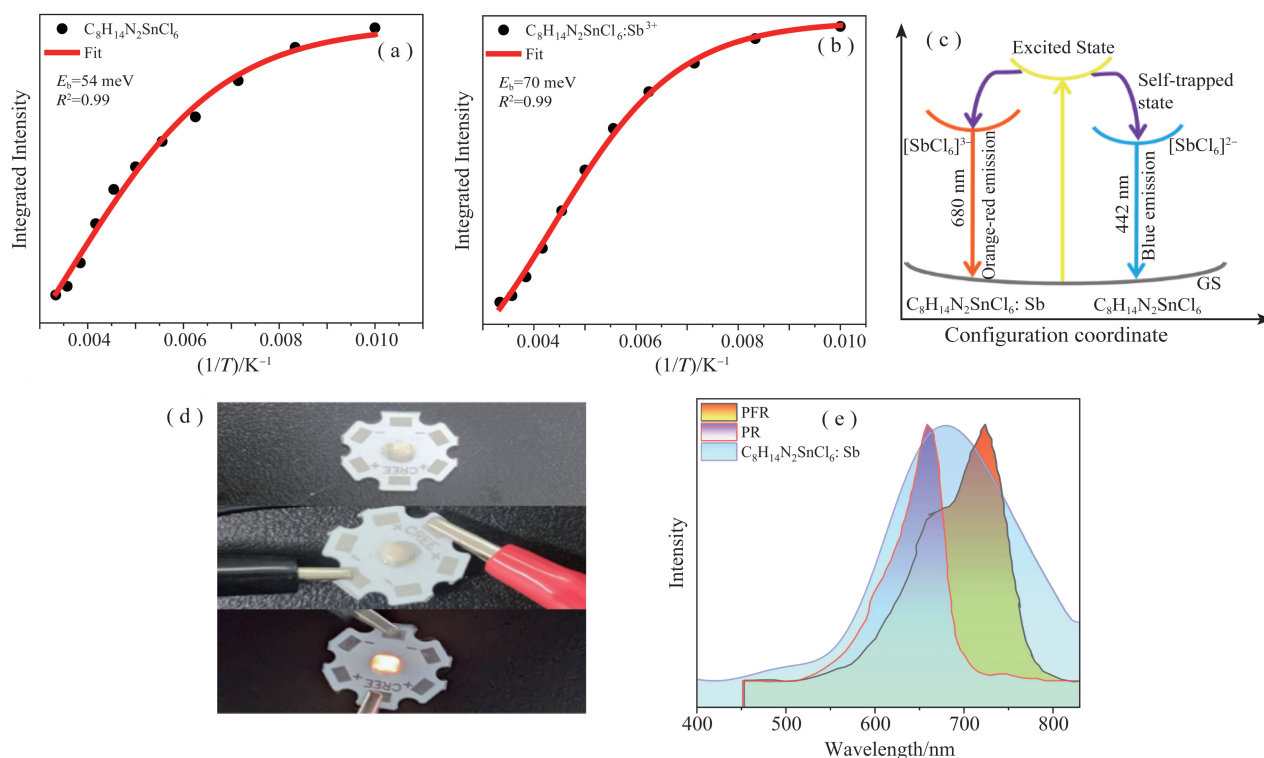
Fig. 3 PL spectra, calculated band structures and calculated densities of samples

通过密度泛函理论(DFT)计算,从电子能带结构的角度进一步探讨了以上两种不同化合物的内在机制。如图 3(b,e)和图 S10(b,c)所示,纯样品 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的间接带隙为 2.42 eV; $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的直接带隙为 1.55 eV,均低于计算的带隙值 4.02 和 3.24 eV。这种计算得到的低的带隙值是因为 DFT 通常低估了半导体的带隙^[16-17]。 Sb^{3+} 掺杂后, $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的带隙值相较于 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的带隙值明显减小,与吸收范围扩大相吻合[图 S10(a)]。如图 3(c)所示,纯样品 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的价带最大值(VBM)来源于 Cl 3p 态,而导带最小值(CBM)由 Sn 3d 和 Cl 3p 反键轨道组成。如图 3(f)所示,对于 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$, Sb 3d 轨道与 Cl 3p 轨道在 -0.25 eV 处杂化形成新的 VBM,在 1.32 eV 处杂化形成新的 CBM。总的来说, Sb^{3+} 的掺杂导致新的 VBM 和 CBM 形成,从而使结构的带隙减小。

基于实验研究和理论计算,提出了 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 PL 可能的发光物理过程。如图 4(c)所示,当被光激发时,基态(GS)中的电子立即被激发到 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的第一激发态(ES),由于声子(晶格振动)的作用,电子立即被 Jahn-Teller 畸变形成的瞬态缺陷捕获,然后跃迁回基态,从而实现 STE 发射,图 4(c)中电子跃迁实现 442 nm 的蓝光发射图即为 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 本征发射的机理; Sb^{3+} 掺杂后,由于能量转移,原始发射几乎消失,取而代之的是以 $[SbCl_6]^{3-}$ 八面体中心的自限域激子发射为主,如图 4(c)中 680 nm 的橙红光发射图所示^[16]。

图 4(d)显示了运行涂有 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ LEDs 的光学图像。由于 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 具有良好的稳定性、成本低、环境友好和发射带宽宽等优点,在橙红光照明领域具有良好的应用前景。将

C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 荧光粉均匀地涂覆在 450 nm 芯片上,通入 20 mA 的驱动电流,成功形成了稳定的橙红色 LEDs。图 4(e)所示为 C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 的宽带发射峰与植物所需红光远红光发射峰的对比图,C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 的 550~850 nm 的发射波段覆盖了植物所需红光和远红光的发射波段,据此特点,有望应用于植物补充光源领域。



注:(a) C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的集成 PL 强度随倒数温度变化的拟合结果;(b) C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 的集成 PL 强度随倒数温度变化的拟合结果;激子结合能(E_b)是根据公式(1)得到的;(c) C₈H₁₄N₂SnCl₆ 和掺杂 Sb³⁺ 的 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 单晶中的 PL 重组机制示意图;(d) 运行橙红色 LED 的光学图像;(e) C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 的宽带发射峰与植物所需红光远红光发射峰的对比图。

图 4 样品的光学性能和机理

Fig. 4 The optical properties and mechanism of samples

3 结论

综上所述,制备了一种新型 0D Sn(IV)基 OIMHs C₈H₁₄N₂SnCl₆ 和 C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb。通过实验和理论计算表明,Sb³⁺可以调制 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的电子能带结构,优化晶格环境,诱导高效 STEs 的形成,进而产生以 680 nm 为中心的宽带橙红光发射,Stokes 位移为 335 nm,并且使 C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的量子产率达到 63.14%。能带结构和态密度计算结果表明,C₈H₁₄N₂SnCl₆ 的本征发射主要是由于自限域激子单重态发射,而 Sb³⁺ 的掺杂实现了自限域激子三重态发射。Sb³⁺ 掺杂可以作为一种有效的掺杂途径提高 Sn(IV)基金属卤化物的发光性能,为实现自限域激子三重态发射提供了新的思路。具有宽带橙红光发射的 C₈H₁₄N₂SnCl₆:Sb 为橙红光荧光粉的应用提供了新的选择。

参 考 文 献

- [1] MAO L L, GUO P J, KEPENEKIAN M, et al. Structural diversity in white-light-emitting hybrid lead bromide perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(40): 13078-13088.
- [2] LIU K J, HAO S Q, CAO J D, et al. Antimony doping to enhance luminescence of tin(IV)-based hybrid metal halides[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9(15): 3865-3873.
- [3] 方文惠, 张灵骄, 陆冠桦, 等. 无铅钙钛矿发光二极管的实现及研究进展[J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1422-1438.

- [4] 季雨荷, 陈琪, 王玉民, 等. 卤化物钙钛矿与金属有机框架复合材料合成及其在光电领域研究进展[J]. 发光学报, 2024, 45(10): 1622-1638.
- [5] DOHNER E R, JAFFE A, BRADSHAW L R, et al. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(38): 13154-13157.
- [6] 韩冰, 庆轶朝, 周志明, 等. 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1344-1368.
- [7] 赵雪帆, 朱云飞, 孟凡斌, 等. 非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展[J]. 发光学报, 2022, 43(6): 817-832.
- [8] ZHOU L, ZHANG L, LI H, et al. Defect passivation in air-stable tin(IV)-halide single crystal for emissive self-trapped excitons[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(51): 2108561.
- [9] SONG G M, LI M Z, YANG Y, et al. Lead-free tin(IV)-based organic-inorganic metal halide hybrids with excellent stability and blue-broadband emission[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(5): 1808-1813.
- [10] MORAD V, SHYNKARENKO Y, YAKUNIN S, et al. Disphenoidal zero-dimensional lead, tin, and germanium halides: highly emissive singlet and triplet self-trapped excitons and X-ray scintillation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(25): 9764-9768.
- [11] ZHOU C K, LIN H R, TIAN Y, et al. Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency[J]. Chemical Science, 2018, 9(3): 586-593.
- [12] SONG G M, LI Z Y, GONG P F, et al. Tunable white light emission in a zero-dimensional organic-inorganic metal halide hybrid with ultra-high color rendering index[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(11): 2002246.
- [13] YANG C, GUO F W, WANG S P, et al. Admirable stability achieved by ns^2 ions Co-doping for all-inorganic metal halides towards optical anti-counterfeiting[J]. RSC Adv, 2023, 13(16): 10884-10892.
- [14] ZHOU L, ZHOU S G, LIU X W, et al. Embedding Te^{4+} into Sn^{4+} -based metal halide to passivate structure defects for high-performance light-emitting application[J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(22): 10335-10345.
- [15] LIAN L Y, ZHANG P, ZHANG X W, et al. Realizing near-unity quantum efficiency of zero-dimensional antimony halides through metal halide structural modulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(49): 58908-58915.
- [16] HE X F, PENG H, WEI Q L, et al. Realizing efficient emission and triple-mode photoluminescence switching in air-stable tin(IV)-based metal halides via antimony doping and rational structural modulation[J]. Aggregate, 2024, 5(1): e407.
- [17] 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]. Advanced Optical Materials, 2023, 12(4): 2301665.
- [18] LIU X W, LI K L, SHAO W, et al. Revealing the structure-luminescence relationship in robust Sn(IV)-based metal halides by Sb^{3+} doping[J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(11): 5158-5166.
- [19] LUO C, HAN P G, HOU J, et al. Elucidating the role of antimony dopant in optical properties of brightly luminescent zero-dimensional organic-inorganic metal halides[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(22): 10720-10729.

(责任编辑:蒲锡鹏)

支撑材料

Supporting Information

Sb³⁺ 掺杂实现锡(IV)基金属卤化物的高效自限域发射 Sb³⁺ doping enables efficient self-trapped emission of Tin(IV)-based metal halides

郑永卓, 张万旭, 刘玫, 魏文卿, 王娟, 郭枫晚

ZHENG Yongzhuo, ZHANG Wanxu, LIU Mei, WEI Wenqing,
WANG Juan, GUO Fengwan

(湖北大学 化学化工学院, 湖北 武汉 430062)

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

表 S1 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn 的晶体数据和结构改进

Tab. S1 Crystal data and structure refinement for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn

Identification code	C ₈ H ₁₄ Cl ₆ N ₂ Sn
Empirical formula	C ₈ H ₁₄ Cl ₆ N ₂ Sn
Formula weight	469.60
Temperature/K	296.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> / nm	0.747 94 (10)
<i>b</i> / nm	1.555 35 (18)
<i>c</i> / nm	2.821 2 (4)
α / (°)	90
β / (°)	90
γ / (°)	90
<i>V</i> / nm ³	3.281 9 (7)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.901
μ / mm^{-1}	2.515
<i>F</i> (000)	1 824.0
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.13 × 0.12
Radiation	Mo K α (λ = 0.710 73)
2 θ range for data collection/(°)	5.446 to 54.238
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 19, -36 \leq l \leq 36$
Reflections collected	69 627
Independent reflections	3 683 [R_{int} = 0.064 0, R_{sigma} = 0.021 8]

Data/restraints/parameters	3 683/168/209
Goodness-of-fit on F^2	1.298
Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.052\ 4$, $wR_2 = 0.091\ 8$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.059\ 2$, $wR_2 = 0.093\ 9$
Largest diff. peak/hole	0.1/−0.183

表 S2 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$ 的分数原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效各向同性位移参数 ($10 \times \text{nm}^2$)Tab. S2 Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($10 \times \text{nm}^2$) for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn ₁	8 240.1 (7)	7 500	5 000	35.44 (14)
Cl ₆	5 940 (2)	6 761.4 (10)	5 450.0 (6)	46.7 (4)
Cl ₇	10 570 (2)	6 782.0 (11)	5 456.1 (6)	49.2 (4)
Cl ₈	8 171 (2)	6 313.8 (10)	4 443.1 (6)	48.6 (4)
Sn ₂	3 711.2 (8)	5 125.7 (4)	7 500	36.08 (14)
Cl ₁	3 676 (2)	5 086.2 (11)	6 630.3 (5)	51.0 (4)
Cl ₂	5 023 (3)	3 663.1 (14)	7 500	45.7 (5)
Cl ₃	797 (3)	4 485.2 (19)	7 500	60.7 (7)
Cl ₄	2 493 (3)	6 556.5 (15)	7 500	51.9 (6)
Cl ₅	6 730 (3)	5 625.3 (15)	7 500	46.8 (5)
N ₂	4 354 (6)	2 937 (3)	6 443.1 (17)	40.3 (11)
C ₃	7 133 (8)	3 621 (4)	6 174 (2)	40.0 (12)
N ₁	8 410 (30)	5 065 (12)	5 758 (11)	45 (3)
C ₁	7 450 (30)	4 515 (16)	5 499 (8)	46 (3)
C ₂	6 850 (50)	3 773 (17)	5 696 (6)	44 (3)
C ₄	8 150 (50)	4 214 (16)	6 427 (8)	46 (3)
C ₅	8 790 (30)	4 936 (13)	6 213 (11)	47 (2)
C ₆	6 312 (8)	2 814 (4)	6 374 (2)	44.2 (14)
C ₇	3 457 (9)	2 193 (4)	6 681 (2)	51.0 (16)
C ₈	1 468 (9)	2 354 (5)	6 742 (3)	64 (2)
N _{1A}	8 620 (20)	5 115 (9)	5 909 (10)	44 (2)
C _{1A}	7 710 (30)	4 668 (13)	5 584 (7)	47 (2)
C _{2A}	6 940 (50)	3 913 (15)	5 714 (5)	45 (2)
C _{4A}	8 090 (40)	4 103 (14)	6 500 (6)	44 (2)
C _{5A}	8 850 (30)	4 848 (12)	6 353 (9)	47 (2)

注: U_{eq} 定义为正交化 U_{ij} 张量迹的 1/3表 S3 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$ 的各向异性位移参数 ($10 \times \text{nm}^2$)Tab. S3 Anisotropic displacement parameters ($10 \times \text{nm}^2$) for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn ₁	33.8 (3)	40.3 (3)	32.2 (3)	1.1 (2)	0	0
Cl ₆	42.5 (8)	50.7 (9)	47.0 (8)	0.7 (7)	8.7 (7)	−7.9 (7)
Cl ₇	41.8 (8)	53.1 (9)	52.7 (9)	12.8 (7)	−10.7 (7)	−3.1 (7)
Cl ₈	50.3 (9)	49.7 (9)	45.9 (8)	−10.8 (7)	−2.3 (7)	9.2 (7)
Sn ₂	34.1 (3)	40.8 (3)	33.4 (3)	0	0	4.3 (2)
Cl ₁	59.0 (9)	59.6 (10)	34.4 (7)	0.6 (7)	−1.9 (7)	8.4 (8)
Cl ₂	58.8 (13)	40.8 (11)	37.7 (10)	0	0	6.8 (10)

Cl ₃	39.2 (12)	84.0 (18)	58.7 (14)	0	0	−6.7 (12)
Cl ₄	51.0 (13)	49.3 (13)	55.4 (13)	0	0	17.0 (11)
Cl ₅	37.0 (11)	49.5 (12)	53.9 (12)	0	0	3.7 (10)
N ₂	43 (3)	44 (3)	34 (2)	0 (2)	1 (2)	−2 (2)
C ₃	32 (3)	43 (3)	45 (3)	0 (2)	2 (2)	5 (2)
N ₁	49 (5)	40 (4)	45 (6)	1 (5)	−5 (5)	−1 (4)
C ₁	49 (5)	44 (5)	46 (5)	−2 (4)	−5 (4)	−7 (4)
C ₂	43 (5)	43 (5)	45 (4)	−3 (4)	−1 (4)	−3 (5)
C ₄	46 (5)	47 (5)	44 (5)	−1 (5)	−5 (5)	3 (5)
C ₅	50 (4)	47 (4)	44 (5)	−2 (5)	−6 (5)	1 (4)
C ₆	41 (3)	49 (3)	43 (3)	5 (3)	0 (3)	0 (3)
C ₇	62 (4)	48 (4)	44 (3)	4 (3)	5 (3)	−8 (3)
C ₈	53 (4)	77 (5)	62 (4)	7 (4)	12 (4)	−7 (4)
N _{1A}	49 (4)	40 (4)	44 (6)	−1 (4)	−3 (5)	−1 (3)
C _{1A}	51 (5)	45 (5)	45 (5)	−1 (4)	−4 (4)	−5 (4)
C _{2A}	45 (5)	45 (5)	46 (4)	−1 (4)	−1 (4)	−2 (5)
C _{4A}	44 (4)	47 (5)	42 (5)	1 (4)	−4 (5)	0 (4)
C _{5A}	49 (4)	48 (4)	43 (5)	−1 (4)	−8 (5)	2 (4)

注:各向异性位移因子指数的形式为: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka^2bU_{12}+\dots]$

表 S4 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn 的键长

Tab. S4 Bond lengths for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn

Atom	Atom	Length/nm
Sn ₁	Cl ₆ ¹	0.242 71 (16)
Sn ₁	Cl ₆	0.242 72 (16)
Sn ₁	Cl ₇ ¹	0.243 71 (16)
Sn ₁	Cl ₇	0.243 71 (16)
Sn ₁	Cl ₈	0.242 37 (15)
Sn ₁	Cl ₈ ¹	0.242 37 (15)
Sn ₂	Cl ₁ ²	0.245 45 (15)
Sn ₂	Cl ₁	0.245 45 (15)
Sn ₂	Cl ₂	0.247 7(2)
Sn ₂	Cl ₃	0.239 6(3)
Sn ₂	Cl ₄	0.240 5(2)
Sn ₂	Cl ₅	0.238 8(2)
N ₂	C ₆	0.149 0(7)
N ₂	C ₇	0.149 6(7)
C ₃	C ₂	0.138 7(13)
C ₃	C ₄	0.139 1(13)
C ₃	C ₆	0.150 7(8)
C ₃	C _{2A}	0.138 4(12)
C ₃	C _{4A}	0.138 3(12)
N ₁	C ₁	0.133 5(14)
N ₁	C ₅	0.132 9(14)

C ₁	C ₂	0.135 8(14)
C ₄	C ₅	0.136 2(15)
C ₇	C ₈	0.151 8(9)
N _{1A}	C _{1A}	0.133 7(13)
N _{1A}	C _{5A}	0.133 1(13)
C _{1A}	C _{2A}	0.135 9(14)
C _{4A}	C _{5A}	0.135 5(14)

表 S5 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn 的键角
Tab. S5 Bond angles for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn

Atom	Atom	Atom	Angle/(°)
Cl ₆ ¹	Sn ₁	Cl ₆	89.73(8)
Cl ₆ ¹	Sn ₁	Cl ₇	179.02(6)
Cl ₆	Sn ₁	Cl ₇	90.79(5)
Cl ₆	Sn ₁	Cl ₇ ¹	179.02(6)
Cl ₆ ¹	Sn ₁	Cl ₇ ¹	90.79(5)
Cl ₇ ¹	Sn ₁	Cl ₇	88.70(8)
Cl ₈	Sn ₁	Cl ₆ ¹	90.36(6)
Cl ₈ ¹	Sn ₁	Cl ₆	90.36(6)
Cl ₈	Sn ₁	Cl ₆	87.92(6)
Cl ₈ ¹	Sn ₁	Cl ₆ ¹	87.92(6)
Cl ₈ ¹	Sn ₁	Cl ₇	91.25(6)
Cl ₈	Sn ₁	Cl ₇	90.49(6)
Cl ₈	Sn ₁	Cl ₇ ¹	91.25(6)
Cl ₈ ¹	Sn ₁	Cl ₇ ¹	90.49(6)
Cl ₈ ¹	Sn ₁	Cl ₈	177.57(8)
Cl ₁ ²	Sn ₂	Cl ₁	176.88(9)
Cl ₁	Sn ₂	Cl ₂	88.92(4)
Cl ₁ ²	Sn ₂	Cl ₂	88.92(4)
Cl ₃	Sn ₂	Cl ₁ ²	88.85(5)
Cl ₃	Sn ₂	Cl ₁	88.85(5)
Cl ₃	Sn ₂	Cl ₂	88.76(9)
Cl ₃	Sn ₂	Cl ₄	92.29(10)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₁	91.10(4)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₁ ²	91.10(4)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₂	178.95(9)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₁ ²	91.04(4)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₁	91.04(4)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₂	85.67(8)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₃	174.43(9)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₄	93.28(9)
C ₆	N ₂	C ₇	113.6(5)

C ₂	C ₃	C ₄	118.1(11)
C ₂	C ₃	C ₆	116.3(10)
C ₄	C ₃	C ₆	125.6(11)
C _{2A}	C ₃	C ₆	125.5(10)
C _{4A}	C ₃	C ₆	114.4(10)
C _{4A}	C ₃	C _{2A}	120.0(10)
C ₅	N ₁	C ₁	123.2(13)
N ₁	C ₁	C ₂	119.8(14)
C ₁	C ₂	C ₃	119.5(13)
C ₅	C ₄	C ₃	120.6(13)
N ₁	C ₅	C ₄	118.6(14)
N ₂	C ₆	C ₃	110.1(5)
N ₂	C ₇	C ₈	111.2(6)
C _{5A}	N _{1A}	C _{1A}	123.2(11)
N _{1A}	C _{1A}	C _{2A}	118.8(12)
C _{1A}	C _{2A}	C ₃	119.4(12)
C _{5A}	C _{4A}	C ₃	118.5(12)
N _{1A}	C _{5A}	C _{4A}	120.1(12)

表 S6 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn 的氢原子坐标 (10³ × nm) 和各向同性位移参数 (10 × nm²)Tab. S6 Hydrogen atom coordinates (10³ × nm) and isotropic displacement parameters (10 × nm²) for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
H _{2A}	3 845.01	3 021.89	6 161.82	48
H _{2B}	4 176.63	3 407.19	6 616.47	48
H ₁	8 801.96	5 523.95	5 624.14	54
H _{1A}	7 188.43	4 640.77	5 183.69	56
H ₂	6 250.64	3 369.13	5 511.36	52
H ₄	8 392.77	4 116.73	6 746.06	55
H ₅	9 471.92	5 330.58	6 380.82	56
H _{6A}	6 519.49	2 338.52	6 158.89	53
H _{6B}	6 869.35	2 676.9	6 675.33	53
H _{7A}	3 997.36	2 098.24	6 988.94	61
H _{7B}	3 633.65	1 677.88	6 492.42	61
H _{8A}	918.08	2 410.6	6 435.64	95
H _{8B}	1 291.27	2 874.11	6 919.05	95
H _{8C}	937.36	1 880.85	6 908.34	95
H _{1AA}	9 083.01	5 599.09	5 826.55	53
H _{1AB}	7 604.19	4 870.12	5 275.05	57
H _{2AA}	6 279.89	3 595.28	5 495.17	54
H _{4A}	8 202.97	3 920.5	6 811.96	53
H _{5A}				56

表 S7 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$: Sb 的晶体数据和结构改进Tab. S7 Crystal data and structure refinement for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$: Sb

Identification code	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$: Sb
Empirical formula	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$
Formula weight	469.60
Temperature/K	100.00
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbcm</i>
<i>a</i> /nm	0.742 75(3)
<i>b</i> /nm	1.545 18(6)
<i>c</i> /nm	2.793 94(10)
$\alpha/(^{\circ})$	90
$\beta/(^{\circ})$	90
$\gamma/(^{\circ})$	90
Volume/nm ³	3.206 6(2)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.945
μ/mm^{-1}	2.574
<i>F</i> (000)	1 824.0
Crystal size/mm ³	$0.15 \times 0.13 \times 0.12$
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.710 73$)
2θ range for data collection/ $^{\circ}$	5.272 to 52.906
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 19, -34 \leq l \leq 31$
Reflections collected	47 181
Independent reflections	3 370 [$R_{\text{int}} = 0.076 7, R_{\text{sigma}} = 0.029 4$]
Data/restraints/parameters	3 370/0/163
Goodness-of-fit on F^2	1.041
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.020 0, wR_2 = 0.043 8$
Final <i>R</i> indexes [all data]	$R_1 = 0.024 1, wR_2 = 0.045 7$
Largest diff. peak/hole	0.035/−0.057

表 S8 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$: Sb 的分数原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效各向同性位移参数 ($10 \times \text{nm}^2$)Tab. S8 Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($10 \times \text{nm}^2$) for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$: Sb

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Sn ₁	8 274.4(3)	2 500	5 000	13.11(6)
Sn ₂	3 779.3(3)	4 916.5(2)	7 500	13.90(6)
Cl ₂	8 195.3(7)	3 682.6(4)	4 428.2(2)	18.61(12)
Cl ₃	5 961.8(7)	1 740.8(3)	4 551.0(2)	17.91(12)
Cl ₄	2 530.6(11)	3 472.7(5)	7 500	19.45(16)
Cl ₆	3 732.6(7)	4 954.9(4)	6 620.7(2)	18.95(12)
Cl ₁	10 629.4(7)	3 237.6(3)	5 456.2(2)	18.96(12)

Cl ₇	5 079.6(11)	6 395.6(5)	7 500	18.92(16)
Cl ₅	6 826.6(10)	4 420.7(5)	7 500	18.77(16)
Cl ₈	834.7(11)	5 560.9(5)	7 500	22.48(17)
N ₂	4 337(2)	7 107.9(11)	6 441.6(6)	14.7(4)
N ₁	8 551(3)	4 912.1(13)	5 848.3(8)	24.2(5)
C ₃	7 151(3)	6 419.0(14)	6 177.5(8)	15.2(4)
C ₆	6 314(3)	7 236.7(14)	6 373.3(8)	16.4(5)
C ₂	8 148(3)	5 885.9(15)	6 476.9(8)	18.9(5)
C ₄	6 891(3)	6 176.1(15)	5 703.4(8)	18.9(5)
C ₇	3 442(3)	7 864.6(14)	6 682.7(8)	17.5(5)
C ₁	8 865(3)	5 136.1(15)	6 303.1(9)	23.6(5)
C ₈	1 447(3)	7 689.7(16)	6 742.9(9)	22.7(5)
C ₅	7 598(3)	5 407.4(16)	5 545.0(9)	22.9(5)

表 S9 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb 的各向异性位移参数(10×nm²)Tab. S9 Anisotropic displacement parameters (10×nm²) for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn ₁	12.88(11)	13.84(11)	12.62(11)	0.07(7)	0	0
Sn ₂	13.69(11)	15.77(12)	12.23(11)	0	0	-1.49(8)
Cl ₂	18.6(3)	19.5(3)	17.7(3)	3.9(2)	-1.1(2)	-4.0(2)
Cl ₃	17.0(3)	18.5(3)	18.2(3)	-0.10(19)	-3.0(2)	-2.8(2)
Cl ₄	19.8(4)	19.3(4)	19.3(4)	0	0	-4.4(3)
Cl ₆	21.2(3)	21.8(3)	13.9(3)	0.0(2)	-0.4(2)	-1.8(2)
Cl ₁	16.8(3)	19.8(3)	20.3(3)	-3.5(2)	-2.6(2)	1.8(2)
Cl ₇	26.4(4)	15.3(4)	15.0(4)	0	0	-3.5(3)
Cl ₅	16.5(4)	18.3(4)	21.5(4)	0	0	-1.1(3)
Cl ₈	17.1(4)	30.2(5)	20.2(4)	0	0	4.1(3)
N ₂	15.6(10)	14.8(9)	13.6(9)	-0.8(7)	0.3(7)	0.9(7)
N ₁	18.6(11)	14.5(10)	39.4(13)	-4.6(9)	7.2(9)	-0.8(8)
C ₃	10.2(10)	16.5(11)	19.0(11)	0.4(8)	2.7(9)	-1.8(8)
C ₆	12.5(11)	17.5(12)	19.2(12)	-0.6(9)	2.2(9)	0.4(8)
C ₂	15.0(11)	21.4(12)	20.4(12)	3.9(9)	0.3(9)	-1.9(9)
C ₄	15.5(11)	21.3(12)	20.0(11)	0.7(9)	0.4(9)	-2.0(9)
C ₇	21.0(12)	15.2(11)	16.4(11)	-3.0(8)	2.7(9)	5.2(9)
C ₁	15.8(12)	20.1(13)	34.9(14)	7.0(10)	1.2(10)	-0.4(9)
C ₈	17.2(12)	27.0(13)	23.9(12)	-2.3(10)	3.6(10)	4.5(9)
C ₅	19.7(12)	25.3(13)	23.6(12)	-5.4(10)	4.1(10)	-5.3(10)

表 S10 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb 的键长Tab. S10 Bond lengths for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb

Atom	Atom	Length/nm
Sn ₁	Cl ₂	0.242 78(5)
Sn ₁	Cl ₂ ¹	0.242 79(5)

Sn ₁	Cl ₃ ¹	0.242 91(5)
Sn ₁	Cl ₃	0.242 91(5)
Sn ₁	Cl ₁	0.244 61(6)
Sn ₁	Cl ₁ ¹	0.244 62(6)
Sn ₂	Cl ₄	0.241 61(8)
Sn ₂	Cl ₆ ²	0.245 78(5)
Sn ₂	Cl ₆	0.245 78(5)
Sn ₂	Cl ₇	0.248 12(8)
Sn ₂	Cl ₅	0.238 95(8)
Sn ₂	Cl ₈	0.240 30(8)
N ₂	C ₆	0.149 4(3)
N ₂	C ₇	0.150 4(3)
N ₁	C ₁	0.133 7(3)
N ₁	C ₅	0.134 4(3)
C ₃	C ₆	0.151 1(3)
C ₃	C ₂	0.138 8(3)
C ₃	C ₄	0.139 0(3)
C ₂	C ₁	0.136 5(3)
C ₄	C ₅	0.137 2(3)
C ₇	C ₈	0.151 6(3)

表 S11 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb 的键角Tab. S11 Bond angles for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb

Atom	Atom	Atom	Angle/(°)
Cl ₂	Sn ₁	Cl ₂ ¹	177.23(3)
Cl ₂ ¹	Sn ₁	Cl ₃ ¹	90.373 (18)
Cl ₂	Sn ₁	Cl ₃ ¹	87.665 (18)
Cl ₂ ¹	Sn ₁	Cl ₃	87.666 (19)
Cl ₂	Sn ₁	Cl ₃	90.373 (18)
Cl ₂ ¹	Sn ₁	Cl ₁	91.437 (19)
Cl ₂	Sn ₁	Cl ₁ ¹	91.436 (19)
Cl ₂ ¹	Sn ₁	Cl ₁ ¹	90.547 (18)
Cl ₂	Sn ₁	Cl ₁	90.546 (18)
Cl ₃	Sn ₁	Cl ₃ ¹	90.00(3)
Cl ₃	Sn ₁	Cl ₁ ¹	90.659(18)
Cl ₃	Sn ₁	Cl ₁	178.892 (18)
Cl ₃ ¹	Sn ₁	Cl ₁ ¹	178.891 (19)
Cl ₃ ¹	Sn ₁	Cl ₁	90.661 (18)
Cl ₁	Sn ₁	Cl ₁ ¹	88.70 (3)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₆	90.968 (14)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₆ ²	90.968 (14)
Cl ₄	Sn ₂	Cl ₇	179.67(3)

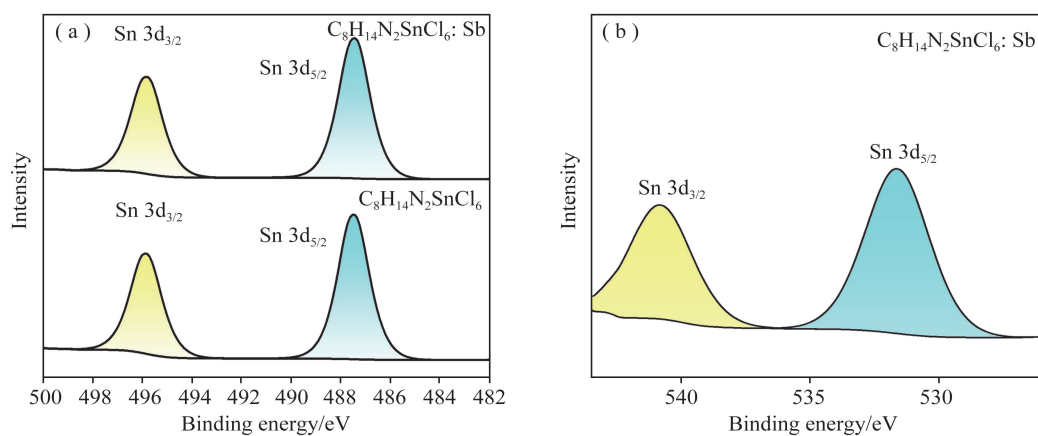
Cl ₆ ²	Sn ₂	Cl ₆	176.79(3)
Cl ₆ ²	Sn ₂	Cl ₇	89.039 (14)
Cl ₆	Sn ₂	Cl ₇	89.040 (14)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₄	93.87(3)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₆ ²	91.209 (14)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₆	91.209 (14)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₇	85.79(3)
Cl ₅	Sn ₂	Cl ₈	174.23(3)
Cl ₈	Sn ₂	Cl ₄	91.90(3)
Cl ₈	Sn ₂	Cl ₆ ²	88.691 (14)
Cl ₈	Sn ₂	Cl ₆	88.691 (14)
Cl ₈	Sn ₂	Cl ₇	88.43(3)
C ₆	N ₂	C ₇	112.83(17)
C ₁	N ₁	C ₅	122.9(2)
C ₂	C ₃	C ₆	119.8(2)
C ₂	C ₃	C ₄	119.2(2)
C ₄	C ₃	C ₆	120.9(2)
N ₂	C ₆	C ₃	109.83(17)
C ₁	C ₂	C ₃	119.8(2)
C ₅	C ₄	C ₃	119.2(2)
N ₂	C ₇	C ₈	110.06(18)
N ₁	C ₁	C ₂	119.3(2)
N ₁	C ₅	C ₄	119.4(2)

表 S12 C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb 的氢原子坐标 (nm×10³) 和各向同性位移参数 (10×nm²)Tab. S12 Hydrogen atom coordinates (nm×10³) and isotropic displacement parameters (10×nm²) for C₈H₁₄Cl₆N₂Sn: Sb

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
H _{2A}	4 154.66	6 624.22	6 621.01	18
H _{2B}	3 813.31	7 020.42	6 151.15	18
H ₁	8 988.37	4 418.25	5 743.05	29
H _{6A}	6 880.88	7 386.2	6 683.19	20
H _{6B}	6 524.99	7 720.95	6 148.15	20
H ₂	8 330.85	6 042.79	6 802.11	23
H ₄	6 232.01	6 538.11	5 491.61	23
H _{7A}	3 616.66	8 392.78	6 487.59	21
H _{7B}	3 998.3	7 963.21	7 000.07	21
H _{1A}	9 580.32	4 776.84	6 503.11	28
H _{8A}	887.09	7 625.05	6 427.28	34
H _{8B}	885.73	8 174.49	6 912.82	34
H _{8C}	1 278.25	7 156.47	6 927.4	34
H ₅	7 414.49	5 226.81	5 223.63	27

表 S13 ICP-OES 测试 $C_8H_{14}N_2SnCl_6 : Sb$ 中 Sn 和 Sb 元素的含量Tab. S13 ICP-OES tests the molar content of Sn and Sb elements in $C_8H_{14}N_2SnCl_6 : Sb$

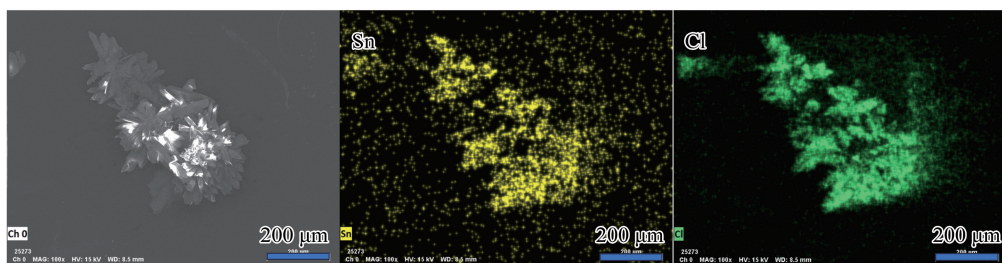
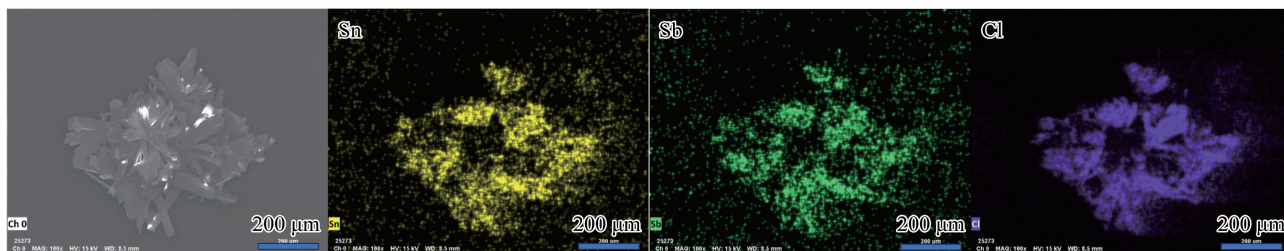
Feed ratio of Sb^{3+}/Sn^{4+} (%)	ICP-OES measured value/($mg \cdot L^{-1}$)		The actual molar ratio (%)
	Sn^{4+}	Sb^{3+}	
20	81.356	2.528	3.1
30	71.293	2.444	3.4
40	64.600	2.394	3.7
60	93.001	5.355	5.7

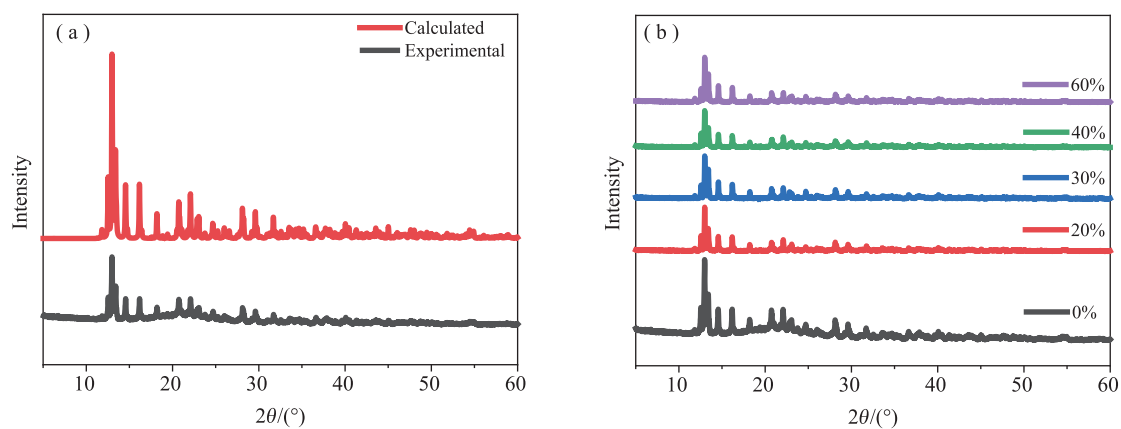


注:(a) $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 和 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的高分辨率 Sn 3d 峰;(b) $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的高分辨率 Sb 3d 峰。

图 S1 样品的分辨 XPS 光谱

Fig. S1 High-resolution XPS spectra of samples

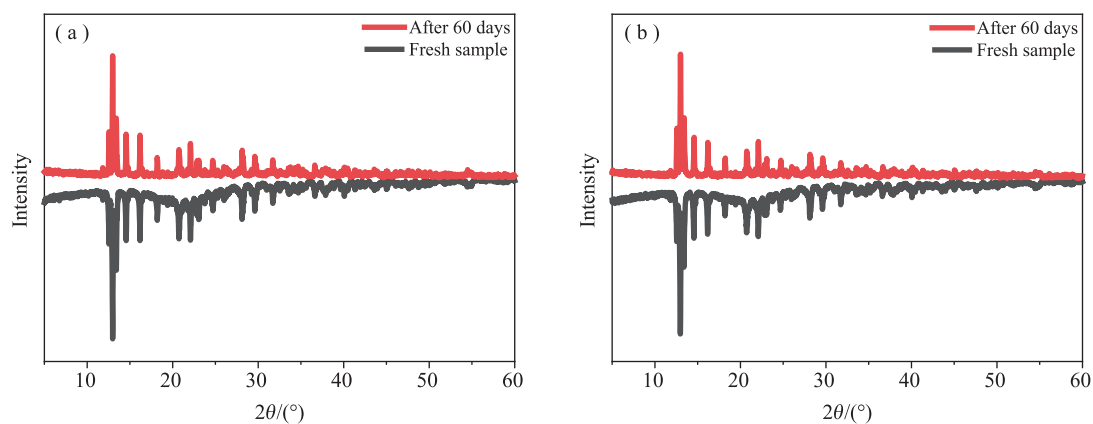
图 S2 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 的 SEM 图像和元素分布图Fig. S2 SEM image and element distribution maps of $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 图 S3 $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$ 的 SEM 图像和元素分布图Fig. S3 SEM image and element distribution maps of $C_8H_{14}N_2SnCl_6:Sb$



注:(a) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6$ 的 SCXRD 和 PXRD 光谱;(b) 不同 Sb^{3+} 含量的 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 的 XRD 图谱。

图 S4 样品的 SCXRD、PXRD 光谱和 XRD 图谱

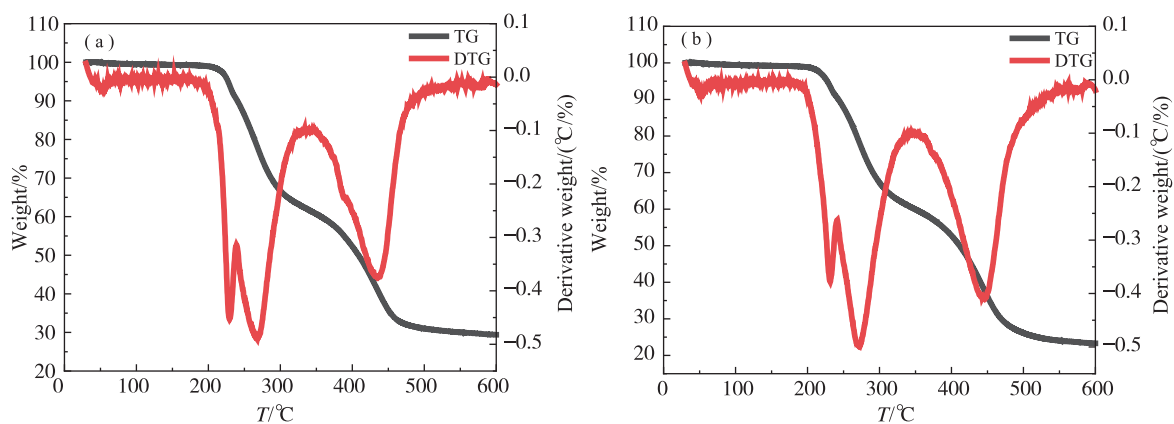
Fig. S4 SCXRD and PXRD spectra, XRD patterns of samples



注:(a) 原始 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6$ 样品和在空气中暴露 60 天后的 PXRD;(b) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 样品和在空气中暴露 60 天后的 PXRD。

图 S5 样品的 PXRD

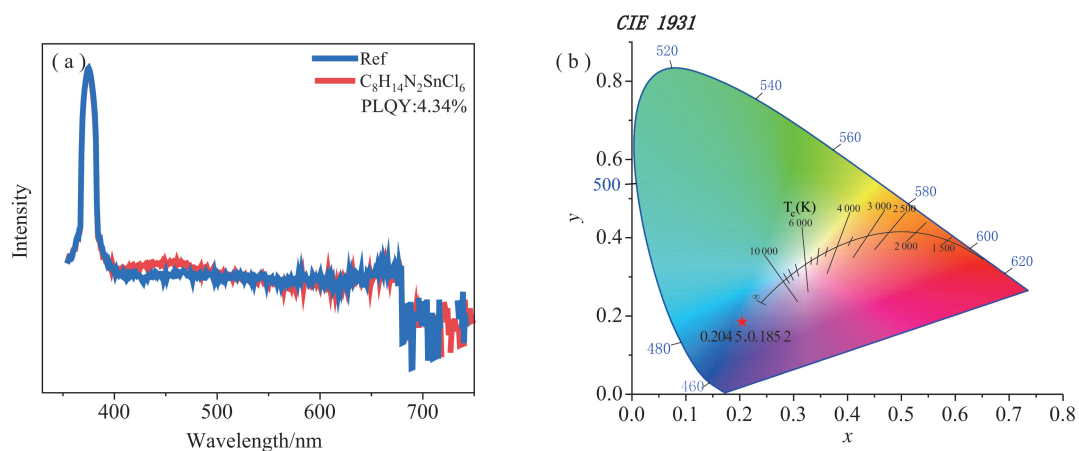
Fig. S5 PXRD of samples



注:(a) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6$;(b) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 。

图 S6 样品的 TGA-DTG 曲线

Fig. S6 TGA-DTG curves of samples



注: (a) PLQY 光谱; (b) CIE 色坐标。

图 S7 $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ 在室温下的 PLQY 光谱和对应的 CIE 色坐标

Fig. S7 PLQY spectra of $C_8H_{14}N_2SnCl_6$ at room temperature and corresponding CIE color coordinates

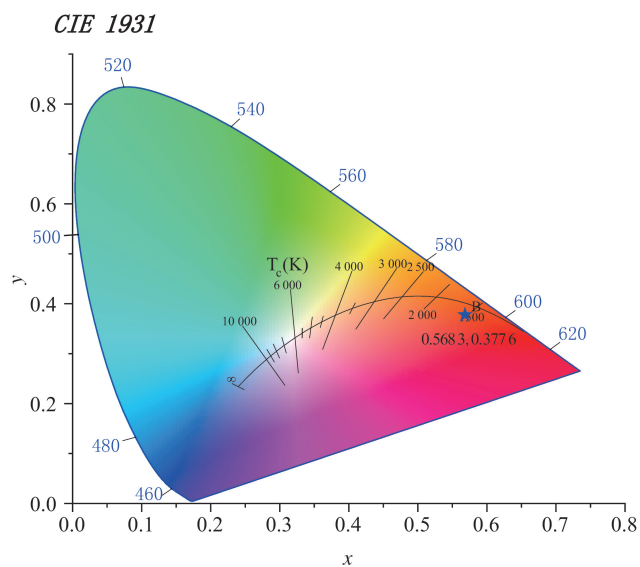
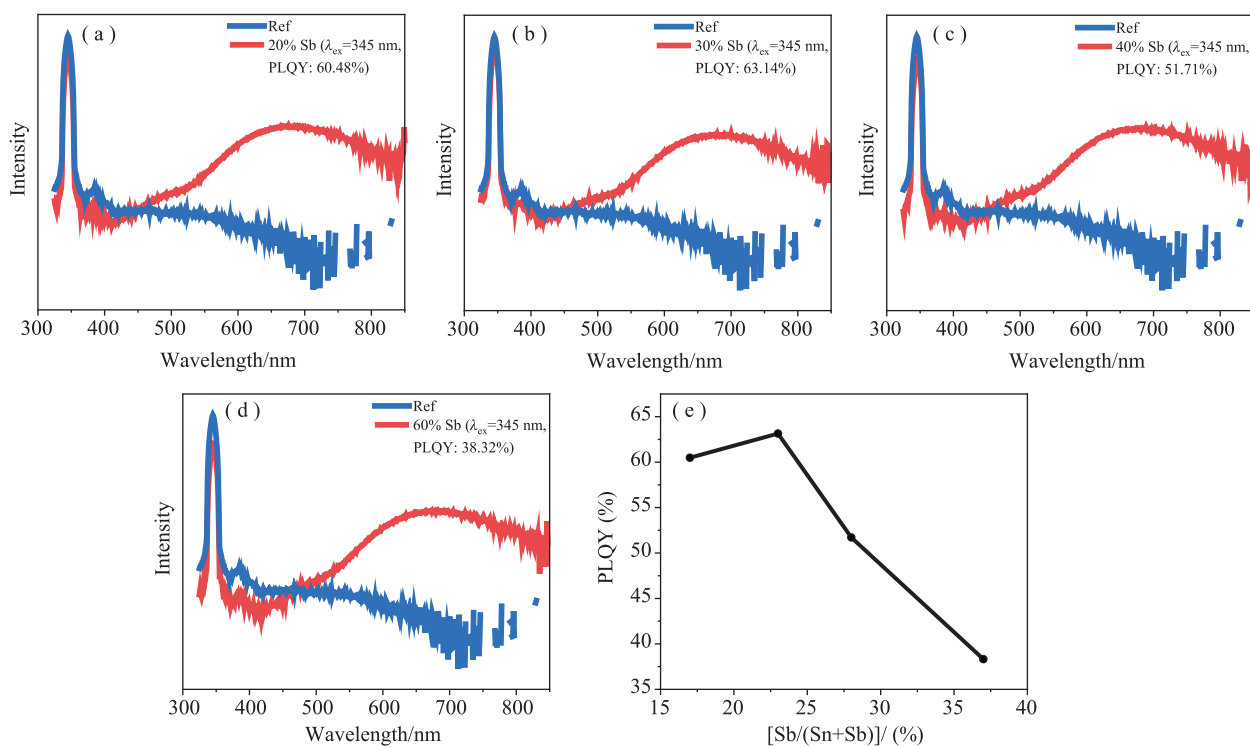


图 S8 $C_8H_{14}N_2SnCl_6 : Sb$ 的 CIE 色坐标

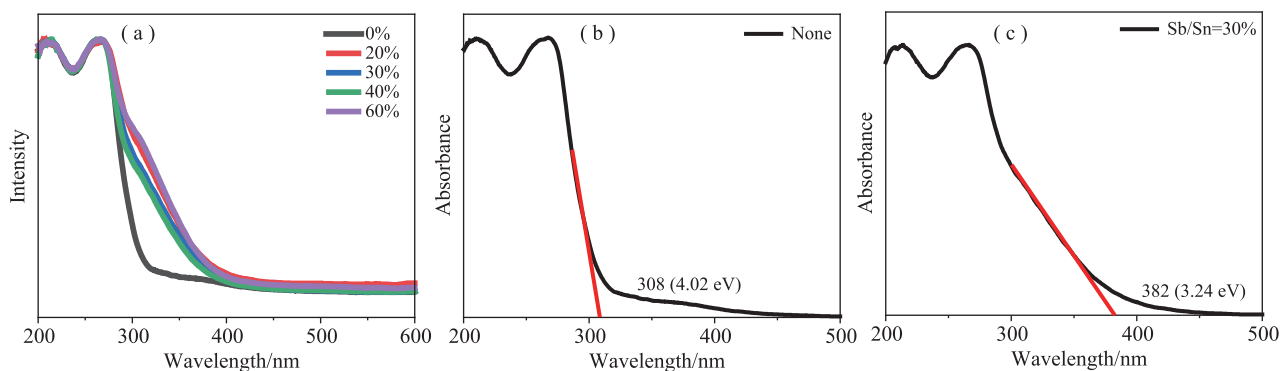
Fig. S8 CIE color coordinates of $C_8H_{14}N_2SnCl_6 : Sb$



注: (a) C₈H₁₄N₂SnCl₆: 20% Sb; (b) C₈H₁₄N₂SnCl₆: 30% Sb; (c) C₈H₁₄N₂SnCl₆: 40% Sb; (d) C₈H₁₄N₂SnCl₆: 60% Sb 的 PLQY 光谱; (e) 不同浓度 Sb 的 C₈H₁₄N₂SnCl₆: Sb 的 PLQY 变化趋势图。

图 S9 样品的 PLQY 光谱和 PLQY 变化趋势图

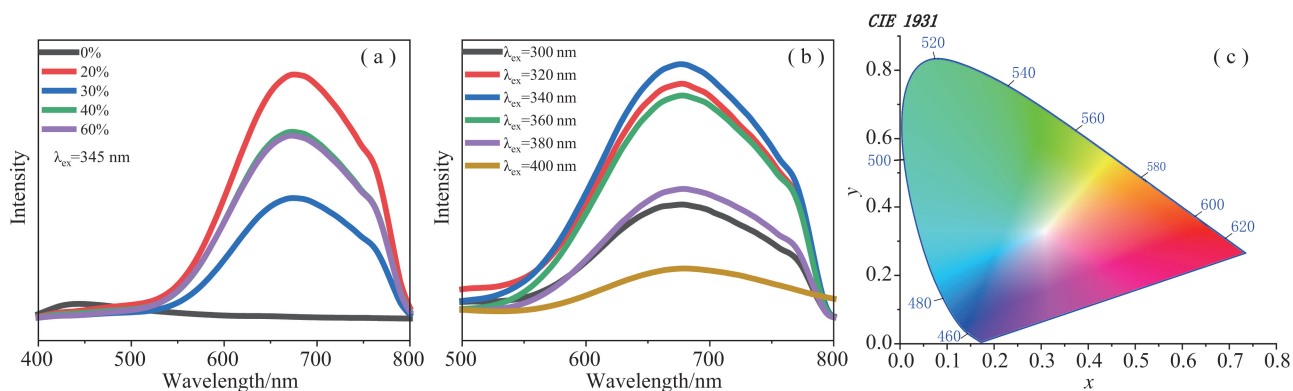
Fig. S9 PLQY spectra and PLQY trend plot of samples



注: (a) C₈H₁₄N₂SnCl₆: x% Sb 的紫外-可见吸收光谱; (b) C₈H₁₄N₂SnCl₆ 和 (c) C₈H₁₄N₂SnCl₆: 30% Sb 的 Tauc 图。

图 S10 样品的紫外-可见吸收光谱和 Tauc 图

Fig. S10 UV-vis absorption spectra and Tauc diagram of samples



注:(a) 不同 Sb^{3+} 含量的 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 的 PL 光谱;(b) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:30\%\text{Sb}$ 与激发有关的发射光谱;(c) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:30\%\text{Sb}$ 在 300 纳米到 400 纳米下不同激发波长下的 CIE 色度坐标图;插图显示了在日光和 365 纳米灯下不同 Sb^{3+} 掺杂含量的 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}$ 粉末的图像。

图 S11 样品的 PL 光谱、发射光谱、CIE 色度坐标图

Fig. S11 PL spectra, Excitation-dependent emission spectra and CIE chromaticity coordinates of samples

(责任编辑:蒲锡鹏)