

Bi^{3+} 掺杂无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的 发光性质*

王佳旭 李忠辉 赵炎 蒋小康[†] 周恒为[‡]

(伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

(2024年6月29日收到; 2024年8月2日收到修改稿)

现需开发一种低耗能、绿色环保制备双钙钛矿荧光粉的工艺, 并将其他金属离子掺入该基质, 获得一种高量子效率的新型发光材料. 本文采用微波固相法制备了 Bi^{3+} 掺杂无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 荧光粉, 该方法无需配体辅助, 绿色环保. 通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对晶体结构和形貌进行表征, 并通过激发光谱、发射光谱和时间分辨光谱以及量子效率对其发光性能进行研究. 结果表明: 1) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 为立方晶体, 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群, 晶粒形貌为不规则颗粒; 2) 当 Bi^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.0013 mmol 时, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 材料发射中心波长为 562 nm, 平均荧光寿命达到 2.60 μs , 量子效率达到 45.28%; 3) 当 Bi^{3+} 离子浓度超过 0.0013 mmol 时, 会产生明显的浓度猝灭效应, 主要是因为 Bi^{3+} 离子之间电四极-电四极 (q-q) 相互作用; 4) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 掺杂 Bi^{3+} 荧光粉的色度坐标 (CIE) 位于黄光区域, 是一种具有潜在应用价值的暖白光 LED 用黄色荧光粉.

关键词: 无铅双钙钛矿, 微波固相法, Bi^{3+} 掺杂, 黄色荧光粉

PACS: 78.55.Hx, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.73.20240901

1 引言

由于铅基卤化物钙钛矿具有带隙可调节、光吸收系数大、荧光量子产率高等优异的光电性质, 在发光研究领域引起了广泛关注^[1-3]. 但是由于铅的毒性和该类材料性质的不稳定性, 研究者们开启了无铅卤化物钙钛矿基发光材料的研究, 与钙钛矿结构相比, 双钙钛矿结构具备更加丰富的元素选择性和可调性, 所以, 人们将目光逐渐聚焦于无铅卤化物双钙钛矿基发光材料的研发, 并取得了重要的进展^[4-12].

目前, 无铅卤化物双钙钛矿发荧光材料研发的思路主要是选取适合的单价阳离子结合三价阳离子替换铅基卤化物钙钛矿中的两个 Pb^{2+} , 形成

$\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}_6$ 双钙钛矿结构. 这样不仅可确保双钙钛矿结构优异的光电性能, 还能提供较强的化学稳定性和热稳定性, 同时避免了 Pb^{2+} 离子带来的毒性^[8,13-21].

在 $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}_6$ 无铅卤化物双钙钛矿发荧光材料中, A 位可取无机阳离子 Cs^+ 和 MA^+ , FA^+ 等有机阳离子; B^{I} 位一般是 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ 等是金属阳离子; B^{II} 位可取 Ln^{3+} (稀土离子) 以及金属阳离子 Bi^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} 等; X 则代表卤素负离子. 文献调研表明, 研究者们已经研发出了 100 多种无铅卤化物双钙钛矿化合物, 这为该类发光材料的研发奠定的良好的基础^[22-25].

由于全无机卤化物钙钛矿比有机无机杂化钙钛矿具有更优异的稳定性, 因此 $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}_6$ 发光材料的研发引起了研究者的关注, 目前已经合成

* 新疆凝聚态相变与微结构实验室开放课题重点项目 (批准号: XJDX0912Z2401) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jiangxiaokang@163.com

[‡] 通信作者. E-mail: zhwh33221@163.com

了零维、一维、二维和三维无铅卤化物钙钛矿基发光材料, 而且证明影响其发光性质的主要因素为材料的结构维度和电子维度 [25]. 另外, 通过进一步金属离子掺杂, 可以优化相应材料的发光性能, 例如文献 [26] 中, 将 Bi^{3+} , Sb^{3+} 金属离子分别引入 Cs_2SnCl_6 双钙钛矿材料中, 改变了基质材料的能带结构, 改善了间隙锡缺陷, 其中 Cs_2SnCl_6 掺杂 Bi^{3+} 离子的量子效率 (PLQY) 高达 78.9%.

首个被报道具有直接带隙的双钙钛矿材料 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, 由于宇称禁戒跃迁, 发光效率 (PLQY) 较低, 但其结构具有高度的容忍性, 通过掺杂离子进入 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 晶格中, 可以打破跃迁禁阻效应从而实现高效发光. 其中最具有代表性的, 例如文献 [25] 将 Na^+ 离子引入 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 基质中, 降低其电子维数, 从而打破奇偶禁戒跃迁, 导致自限激子的辐射增强, 荧光强度显著提升, 当 Na^+ 掺入最佳浓度时, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的 PLQY 高达 $86\% \pm 5\%$; 文献 [27] 以热注入法成功制备出新型双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 掺杂 Ag^+ 的黄色荧光粉, 其 PLQY 为 31.1%; 文献 [22] 采用过量 KBr 膜和乙醇驱动结构重构的方法, 成功实现了掺铋双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Na}_{0.4}\text{Ag}_{0.6}\text{InCl}_6$ 的蓝光激发, 表面重构方法为无铅钙钛矿在显示器和光电应用中提供了更广阔的前景, 但并未进行有关光学性质的研究.

上述文献表明, 虽然 $\text{Cs}_2\text{AgNaInCl}_6$ 荧光粉已具有很高的发光效率, 但离商业应用还有一段距离, 通过其他金属离子替代其中的 Ag 或 Na , 还可能开发出更多新型发光材料. 另外, 现有的制备方法还存在不少缺陷, 例如水热法需要高温、高压密闭的环境; 实验过程中无法避免使用盐酸, 会对人体和环境产生伤害; 热注射法需要用到大量的金属有机盐成本高、产量低. 因此, 提出一种工艺简单、环境友好且能大规模生产的制备方案, 是一个很重要且具有研究价值的课题 [26-30].

综上所述, 本文通过微波固相法, 设计一种低能耗、绿色环保合成工艺制备 $\text{Cs}_2\text{AgNaInCl}_6$ 荧光粉, 并将其他金属离子掺入基质, 获得一种高量子效率的新型发光材料.

2 样品合成

本实验采用微波固相法制备 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ (x 为物质的量浓度, $x = 0, 0.003, 0.007,$

$0.009, 0.013, 0.015, 0.02$) 系列样品, 本研究所用试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 使用前未进一步提纯. 首先, 按照化学计量比称取 $2 \text{ mmol CsCl}(99.9\%), 0.6 \text{ mmol AgCl}(99.5\%), 0.4 \text{ mmol NaCl}(99.9\%), (1-x) \text{ mmol InCl}_3(99.9\%), x \text{ mmol BiCl}_3(99.9\%)$. 然后, 加入适量无水乙醇磨, 研磨 30 min , 压片成型. 最后, 放入微波炉中加热 40 min , 取出研磨成粉末. 为确保固相反应充分, 重复以上操作 3 次, 获得结晶度良好的样品.

实验中所用检测仪器包括 X 射线衍射分析仪 (XRD, BRUKER D8 ADVANCE 型, 电压 40 kV , 电流 40 mA , 波长 1.5418 \AA , 扫描步长 0.01°), X 射线光电能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha), 扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7500F 型, 日本电子株式会社), 稳态荧光光谱由光谱仪 (Horiba FluoroMax+) 采集. 用英国爱丁堡仪器仪器的 FLS980 稳态/暂态荧光光谱仪测量产物的量子效率 (PLQY) 和荧光寿命, 所有测试均在室温下进行.

3 实验结果与讨论

3.1 晶体结构及形貌

$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6$ 掺杂不同浓度 Bi^{3+} 离子荧光粉样品的 XRD 图谱如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 不同浓度 Bi^{3+} 掺杂样品的衍射峰的峰形和位置与未掺杂的样品匹配良好, 并且和标准卡片对比没有产生二次相, 结晶度较好. 说明该系列样品 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉均为纯相, 少量 Bi^{3+} 掺杂未引起基质的相变.

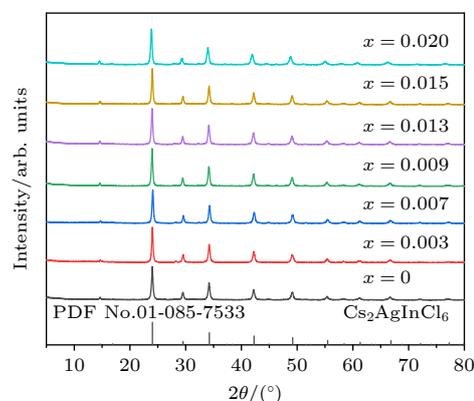


图 1 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 系列样品 XRD 图谱
Fig. 1. XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ phosphors.

此外,图2给出了 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.98}\text{Cl}_6:0.02\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的 X 射线光电子能谱. 其中,未掺杂 Bi^{3+} 离子和掺杂少量的 Bi^{3+} 中都含有基质中的 Cs, Ag, Na, In, Cl 元素,并且 Bi^{3+} 离子掺杂的荧光粉检测出了少量的 Bi 元素,表明 Bi^{3+} 离子杂成功掺杂到了目标产物中.

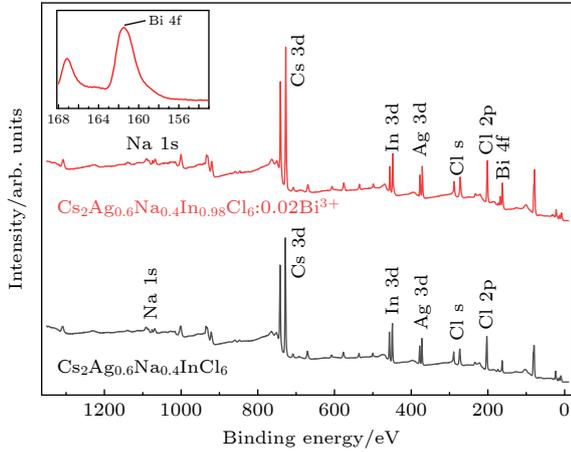


图2 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.98}\text{Cl}_6:0.02\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的 X 射线光电子能谱
Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.98}\text{Cl}_6:0.02\text{Bi}^{3+}$ phosphor powder.

通过 GSAS-II 软件对 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 样品的 XRD 进行结构精修,如图3所示. 精修结果与实验结果吻合得较好,表明在 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 中掺杂 Bi^{3+} 离子不会产生二次相. 晶体结构参数为: $a = 1.049426\text{ nm}$, $b = 1.049426\text{ nm}$, $c = 1.049426\text{ nm}$; $\beta = 90.00^\circ$, 样品为立方相双钙钛矿结构,拟合因子 $R_w = 8.78\%$, $R_{wp} = 9.80\%$, 满足精修精度要求,结果可信.

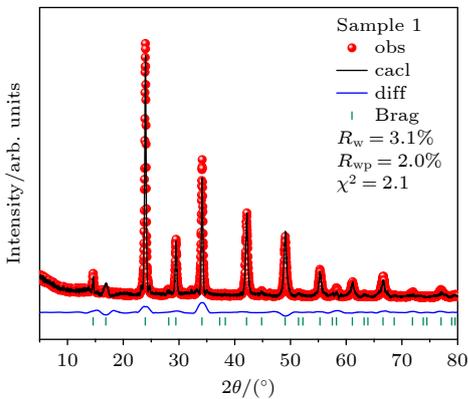


图3 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 的 XRD 结构精修图谱
Fig. 3. Rietveld refinement of XRD pattern of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$.

图4为 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图. 可以观察到典型样品的粒径大小分布不均匀,其中最大粒径尺寸为 $10\ \mu\text{m}$,颗粒之间没有明显的团聚现象.

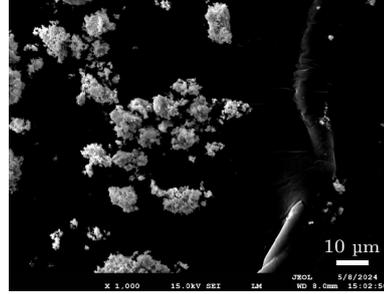


图4 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图
Fig. 4. SEM image of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$.

3.2 发光性能分析

如图5(a), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 展现出极宽的发光光谱,覆盖了整个可见光区域 $400\text{--}760\text{ nm}$,且荧光发射峰 (562 nm) 与激发波长 (366 nm) 产生了巨大的斯托克斯位移 (Stokes) (196 nm),满足自陷激子 (STE) 的发光特征,与文献 [25] 研究结果一致.

通过光致发光激发谱 (PLE) 进一步实验证实了白光发射的 STE 来源. 图5(b) 所示为依赖荧光发射波长的激发光谱. 通过监测 $500\text{--}640\text{ nm}$ 的激发光谱发现,激发光谱均表现出相同的形状和特征,说明这个波段的荧光是从同一激发态弛豫下来,并不是由多个激发态弛豫的叠加效果 [25]. 同时激发光谱的强度在 400 nm 以上几乎为 0,基本排除了缺陷发光的可能,与文献 [25] 的研究结果一致.

图5(c) 所示为在 366 nm 波长激发下系列 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱. 可以看出不同浓度下发射光谱的形状一样. 随着 Bi^{3+} 离子掺杂浓度从 0 逐渐增至 0.013 时,样品的发射强度也相应逐渐增大. 这是由于 Bi^{3+} 离子在打破了本征禁戒跃迁的同时提供了新的光子吸收通道,从而产生更多额外激发态电子,然后更多地以发光的形式释放能量会到基态.

如图5(d) 所示,当 Bi^{3+} 掺杂浓度为 0.013 时,发射光谱的强度达到最大值,继续增大 Bi^{3+} 掺杂浓度时,发射强度呈减弱趋势,产生明显的浓度猝灭效应. 根据 Blasse 等 [23] 的理论,临界距离 R_c 可以

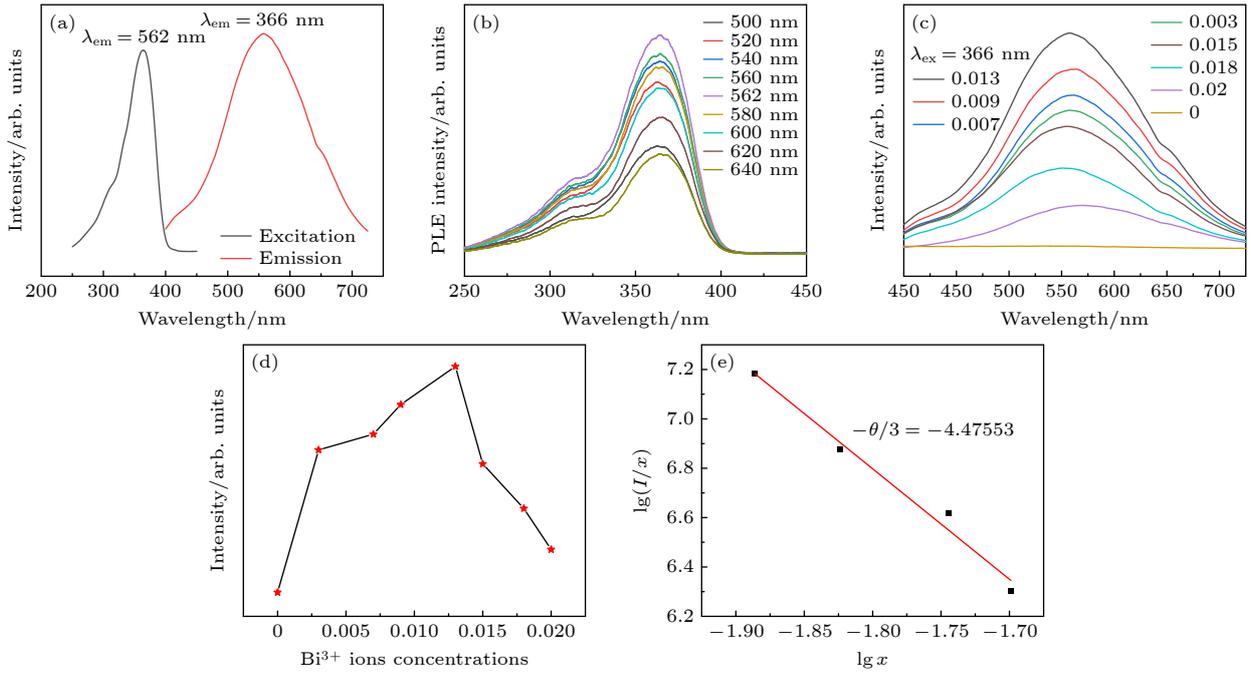


图 5 (a) 室温下 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱图; (b) 依赖发射波长的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 激发光谱 (250—450 nm); (c) 室温下 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱图; (d) Bi^{3+} 掺杂浓度与发射荧光强度图; (e) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 关系曲线

Fig. 5. (a) Excitation and emission spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ phosphor at room temperature; (b) emission wavelength dependent excitation spectrum of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$, from 250 nm to 450 nm; (c) emission spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ phosphor at room temperature; (d) emission fluorescence intensity versus Bi^{3+} doping concentration; (e) curve of $\lg(I/x)$ versus $\lg(x)$ for $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$.

定性确定浓度猝灭效应中的能量传递机制. 当 $R_c < 0.5 \text{ nm}$ 时, 交叉弛豫占主导; 当 $R_c > 0.5 \text{ nm}$ 时, 多极子之间的相互作用占主导.

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c Z} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

式中, 基质材料的晶胞体积 $V = 1.155726 \text{ nm}^3$, X_c 为临界浓度 (本实验为 0.013 mmol), Z 表征晶胞中阳离子个数 ($Z = 3$). 计算可得 $R_c = 3.84 \text{ nm}$. 显然, 该样品的 R_c 远大于 0.5 nm , 因此, 浓度猝灭中起到主导作用的是多极子相互作用.

根据 Dexter 理论, 离子发光强度 I 与掺杂浓度 x 存在如下关系^[24]:

$$I/x = k \left[1 + \beta(x)^{\theta/3} \right]^{-1}, \quad (2)$$

其中 β , k 为常数; θ 是电多极相互作用因数, 电多极相互作用类型分为 3 类: 电偶极-电偶极 (d-d)、电偶极-电四极 (d-q) 和电四极-电四极 (q-q) 相互作用, 其对应的 θ 指数分别为 6, 8, 10. 对 (2) 式两端取对数得

$$\lg(I/x) = \lg(k/\beta) - \theta/3 \lg(x). \quad (3)$$

通过线性拟合 $\lg(I/x)$ 和 $\lg(x)$ 的关系, 拟合结果如图 5(e) 所示, 拟合得到直线的斜率值为 $-\theta/3 = -4.47553$, 可以确定多极子之间的相互作用类型. 根故 θ 值较接近 10, 说明 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的浓度猝灭类型为电四极-电四极 (q-q) 相互作用.

依赖于温度的光致发光光谱对于研究材料的光学性质, 特别是对于理解物质的发光机制是有效的. 如图 6(a) 所示, 在该温度范围内, 对样品 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 进行了随温度变化的光谱测量. 可以看出, 温度从 103 K 升高至 423 K 时, 发射强度在逐渐减弱, 中心波长蓝移、晶格振动增强、发光中心的晶格弛豫增加, 更多地声子耦合到激子, 非辐射跃迁概率增大, 导致发光效率降低, 体系中热猝灭效应增强.

为了进一步理解 Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的 STE 发射过程, 根据荧光光谱半峰宽 (FWHM) 与温度的关系

$$\text{FWHM} = 2.36 \sqrt{S \hbar \omega_{\text{phonon}}} \sqrt{\coth \frac{\hbar \omega_{\text{phonon}}}{2k_B T}}. \quad (4)$$

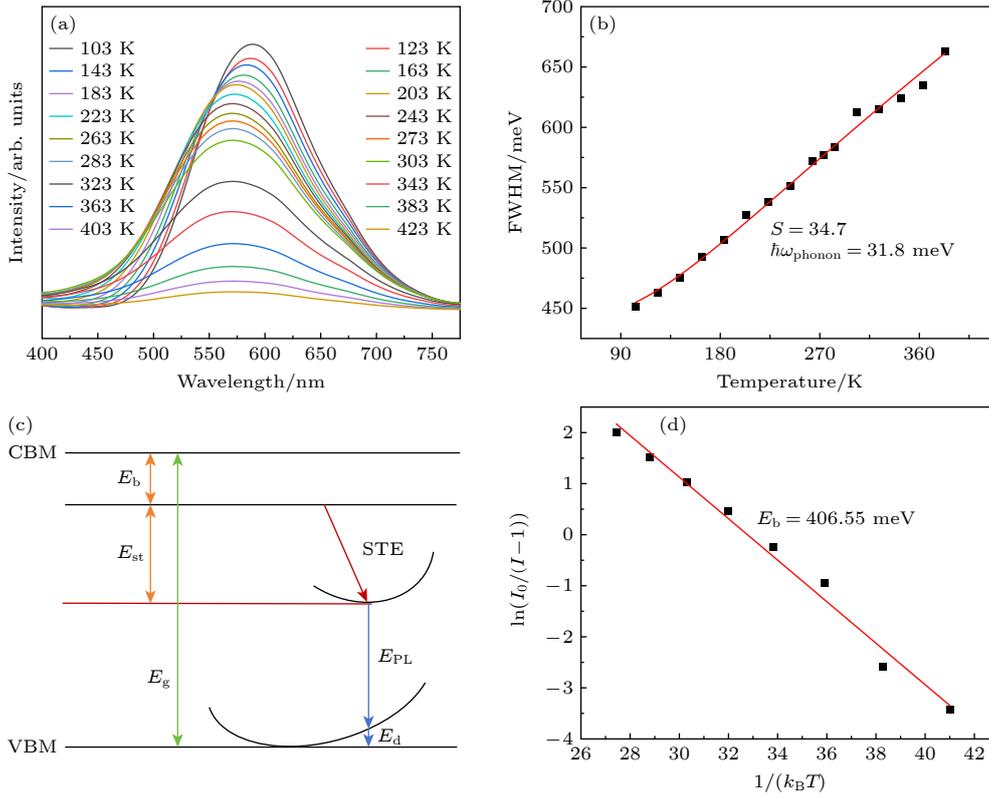


图 6 (a) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 的变温光谱图; (b) 荧光光谱半峰宽与温度的函数拟合结果; (c) STE 发射的位形图; (d) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 的 $\ln(I_0/(I-1))$ 与 $1/(k_B T)$ 关系曲线

Fig. 6. (a) Temperature dependent spectrogram of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$; (b) the fitting results of the function between the half peak width of fluorescence spectrum and temperature; (c) stereogram of STE emission; (d) curve of $\ln(I_0/(I-1))$ versus $1/(k_B T)$ for $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$.

拟合得到电子-声子耦合常数 Huang-Rhys 因子 S 和声子频率 ω_{phonon} . 这里 T 是绝对温度, \hbar 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数. 如图 6(b) 所示, 荧光光谱的 FWHM 与 S 成正比, 结果显示 S 和 $\hbar\omega_{\text{phonon}}$ 分别为 34.7 和 31.8 meV, 意味着电子-声子耦合作用使得荧光光谱更宽. 而对于 STE 发光材料而言, S 值基本在 10 以上, 因此该样品的电子-声子耦合作用较强, 有利于 STE 的形成^[25].

通过对变温光谱的峰值强度和温度之间的关系进行拟合分析, 可以获得体系的激子结合能, 拟合公式如下:

$$I(T) = \frac{I_{273\text{K}}}{1 + A \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right)}. \quad (5)$$

其中 $I_{273\text{K}}$ 为拟合 273 K 时的荧光强度, A 为拟合常数, E_b 是拟合得到的激子结合能. 获得激子结合能有助于深入理解 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的 STE 发射过程.

图 6(c) 展示了 STE 发射过程. 可以看出, 在

STE 过程中, 激子会损失一些能量 (E_{st}) 达到自陷能级; 同时, 晶格变形使基态能量 (E_{d}) 增大. 这里 E_b 为激子结合能, E_g 为禁带宽度, 发射能 $E_{\text{PL}} = E_g - E_{\text{st}} - E_{\text{d}} - E_b$. 这解释了 STE 发射中存在较大 Stokes 位移的原因^[25]. 激子结合能 E_b 的拟合结果如图 6(d) 所示, E_b 值为 406.55 meV, 激子结合能较小, 意味着晶体的有序性低.

$\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光寿命衰减曲线如图 7(a) 所示. 此衰减曲线可以用双指数函数拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (6)$$

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (7)$$

式中, I_0 为原始荧光强度, A_1 和 A_2 可由实验得出. 寿命 $\tau_1 = 1248.22$ ns, $\tau_2 = 3.260.47$ ns. 样品产物的平均寿命由 (7) 式计算, 通过拟合可知 Bi^{3+} 的平均寿命为 2.60 μs .

量子效率作为衡量发光材料性能的重要指

标,如图 7(b)所示,通过积分球测量 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉 ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) 的量子效率为 45.28%。

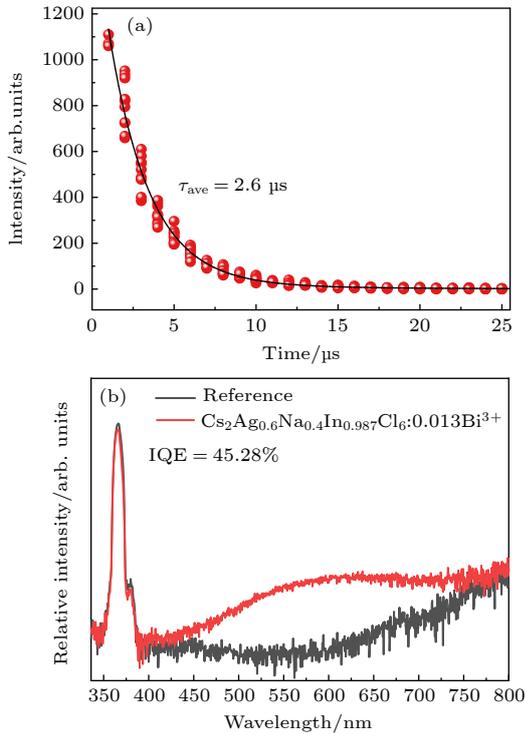


图 7 样品 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 的 (a) 衰减曲线与荧光寿命以及 (b) 量子效率

Fig. 7. (a) Attenuation curve and fluorescence lifetime and (b) quantum efficiency for sample $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$.

3.3 样品的色坐标

图 8 为 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色图。当未掺杂离子时样品颜色在白光区域,随着 Bi^{3+} 离子掺杂浓度的增大,样品的荧光颜色由白色逐渐向黄色区域发生偏移。当 Bi^{3+} 离子的浓度

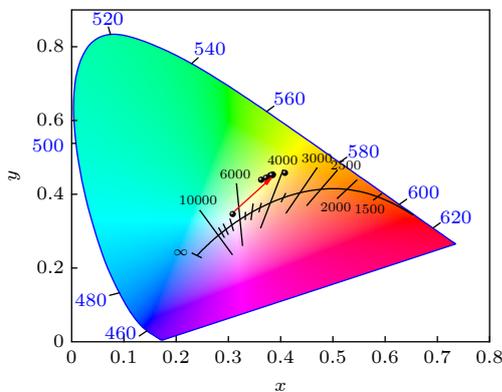


图 8 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的色坐标

Fig. 8. CIE of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$.

为 0.013 mmol 时, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{0.987}\text{Cl}_6:0.013\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉 CIE 色坐标为 (0.38, 0.45), 与标准黄光 (0.38, 0.61) 较为接近。

4 结论

本文采用微波固相法制备 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 系列荧光粉. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光光谱对所制备样品的晶体结构、形貌和发光性能进行了系统分析. 结果表明: 所制备的样品为立方相双钙钛矿结构, 晶粒形貌为不规则颗粒; 研究发现 Bi^{3+} 掺杂浓度为 $x = 0.013$ 时样品的光谱值最高; 在 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 系列样品中, 能量传递的临界距离为 3.84 nm, 当 Bi^{3+} 离子浓度超过 0.013 时, 出现明显的浓度猝灭效应, 主要归因于 Bi^{3+} 离子间的能量猝灭类型为电四极-电四极 (q-q) 相互作用. 通过变温光谱, 发现温度越高, 热猝灭效应增强. 此外, 利用近紫外激发, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6(\text{STE})$ 和 Bi^{3+} 发射的黄光测得量子效率和荧光寿命. 改变 Bi^{3+} 的掺杂浓度, $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉发光颜色从冷白光过度到暖白光. 这些结果表明, 用微波固相法制备 Bi^{3+} 离子掺杂的无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 可以获得高性能单组分白光荧光粉, 有利于在照明应用中发挥潜力。

参考文献

- [1] Yu Y X, Zhou Y F, Ang Y J, Zhang Y Q, Liu X D, Liang X J, Liu J P, Chen S Q, Xiang W D 2021 *J. Lumin.* **236** 118129
- [2] Xu Q L, Yang D W, Lü J, Sun Y Y, Zhang L J 2018 *Small Methods* **2** 1700316
- [3] Zhao X G, Yang D W, Ren J C, Sun Y H, Xiao Z W, Zhang L J 2018 *Joule* **2** 1662
- [4] Filip M R, Hillman S, Haghighirad A A, Snaith H J, Giustino F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2579
- [5] Wei F X, Deng Z Y, Sun S J, Xie F, Kieslich G, Evans, Donald M 2016 *Mater. Horiz.* **3** 328
- [6] Wei F X, Deng Z Y, Sun S J, Zhang F H, Evans-Donald M, Kieslich G, Tominaka S, Carpenter-Michael A, Zhang J, Bristowe-Paul D, Cheetham-Anthony K 2017 *Chem. Mater.* **29** 1089
- [7] Tran T, Thao, Panella J R, Chamorro J R, Morey J R, McQueen T M 2017 *Mater. Horiz.* **4** 688
- [8] Bekenstein Y, Dahl J C, Huang J M, Osowiecki W T, Swabeck J K, Chan E M, Yang P D, Alivisatos A P 2018 *Nano Lett.* **18** 3502
- [9] Hao X G, Yang D G, Sun Y H, Li T S, Zhang L J, Yu L P, Zunger A 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6718
- [10] Jain A, Voznyy O, Sargent E H 2017 *J. Phys. Chem.* **121**

7183

- [11] Pi H H, Li G H, Zhou B L, Cui Y X 2021 *J. Lumin.* **42** 650 (in Chinese) [皮慧慧, 李国辉, 周博林, 崔艳霞 2021 *发光学报* **42** 650]
- [12] Li X, Gao X P, Zhang X T, Shen X Y, Lu M, Wu J L, Shi Z F, Colvin Vicki L, Hu J H, Bai X, Yu W W, Zhang Y 2021 *Adv. Sci. Lett.* **8** 2003334
- [13] Li X 2023 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [李鑫 2023 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [14] Akihiro K, Kenjiro T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [15] Aron W 2015 *J. Phys. Chem.* **119** 5755
- [16] Hoefler S F, Trimmel G, Rath T 2017 *Monatsh. Chem.* **148** 795
- [17] Hu H, Dong B H, Zhang W 2017 *J. Mater. Chem.* **5** 11436
- [18] Cho H, Kim Y H, Wolf C, Lee H D, Lee T W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704587
- [19] Quan L N, Rand B P, Friend R H, Mhaisalkar S G, Lee T W, Sargent E H 2019 *Chem. Rev.* **119** 7444
- [20] Majher J D, Gray M B, Strom T A, Patrick M 2019 *Chem. Mater.* **31** 1738
- [21] Zhang H N, Dun G H, Feng Q X, Zhao R, Liang R Q, Gao X Y, Thomas H, Chen M, Geng X S, Liu M Y, Huang Y, Zheng X R, Qin K, Tan X C, Wang X F, Xie D, Yang Y, Tian H, Zhou Y Y, Nitin P P, Wang X Y, Hong J W, Ren T L 2020 *IEEE Trans. Electron Devices* **67** 3191
- [22] Bartel C J, Sutton C, Goldsmith B R, Ouyang R H, Charles B M, Luca M G, Matthias S 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav0693
- [23] Blasse G 1968 *Phys. Lett. A* **6** 444
- [24] Xiao F, Yi R X, Yuan H L, Zang G J, Xie C N 2018 *Spectrochim. Acta A* **202** 352
- [25] Luo J J, Wang X M, Li S R, Liu J, Guo Y M, Niu G D, Yao L, Fu Y H, Gao L, Dong Q S, Zhao C Y, Leng M Y, Ma F S, Liang W X, Wang L D, Jin S Y, Han J B, Zhang L J, Etheridge J, Wang J B, Yan Y F, Sargent E H, Tang J 2018 *Nature* **563** 541
- [26] Tan Z F, Li J H, Zhang C, Li Z, Hu Q S, Xiao Z W, Toshio K, Hideo H, Guangda N, Efrat L, Cheng Y B, Tang J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801131
- [27] Han P G, Mao X, Yang S Q, Zhang F, Yang B, Wei D H, Deng W Q, Han K L 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 17231
- [28] Li J H, Tan Z F, Hu M C, Chen C, Luo J J, Li S R, Gao L, Xiao Z W, Niu G D, Tang J 2019 *Front. Optoelectron.* **12** 352
- [29] Rainer W N 2013 *J. Phys. Conf. Ser.* **443** 012080
- [30] Gong X K, Zhang X S, Li Q, Liu L, Zhang Y M, Li C, Kong L N, Xu J P, Li L 2023 *J. Colloid Interface Sci.* **648** 865

Luminescence properties of Bi^{3+} doped leadless double perovskite $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ *

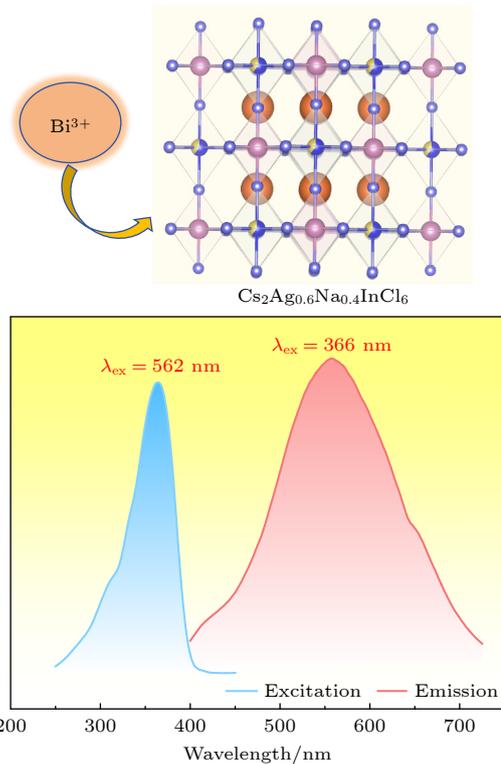
Wang Jia-Xu Li Zhong-Hui Zhao Yan Jiang Xiao-Kang[†] Zhou Heng-Wei[‡]

(Xinjiang Condensed Phase Transition and Microstructure Laboratory, School of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

(Received 29 June 2024; revised manuscript received 2 August 2024)

Abstract

We need to develop a low energy consumption, green and environmentally friendly process for preparing double perovskite fluorescent powders, and incorporate other metal ions into the matrix to obtain a new type of luminescent material with high quantum efficiency. In this study a microwave solid-state method is used to prepare Bi^{3+} doped lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ fluorescent powders. This method does not require ligand assistance and is environmentally friendly. The crystal structure and morphology are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the luminescence performance is studied by excitation spectroscopy, emission spectroscopy, time-resolved spectroscopy, and quantum efficiency. The results are shown below 1) The $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ is a cubic crystal belonging to the $Fm\bar{3}m$ space group, and its grain morphology is irregular. 2) When the optimal doping concentration of Bi^{3+} is 0.0013 mmol, the emission center wavelength of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ material is 562 nm, the average fluorescence lifetime reaches 2.60 μs , and the quantum efficiency attains 45.28%. 3) When the concentration of Bi^{3+} ions exceeds 0.0013 mmol, a significant concentration quenching effect occurs, which is mainly due to the electric quadrupole electric quadrupole (q-q) interaction between Bi^{3+} ions. 4) The chromaticity coordinates of the $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ doped Bi^{3+} phosphor are located in the yellow-light region, making it a potential yellow phosphor for warm white light emitting diode (LED) applications.



Keywords: lead free double perovskite, microwave solid-state method, Bi^{3+} doping, yellow fluorescent powder

PACS: 78.55.Hx, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.73.20240901

* Project supported by the Key Program of Open Project of the Xinjiang Condensed Phase Transition and Microstructure Laboratory, China (Grant No. XJDX0912Z2401).

[†] Corresponding author. E-mail: jiangxiaokang@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: zhw33221@163.com

Bi^{3+} 掺杂无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的发光性质

王佳旭 李忠辉 赵炎 蒋小康 周恒为

Luminescence properties of Bi^{3+} doped leadless double perovskite $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$

Wang Jia-Xu Li Zhong-Hui Zhao Yan Jiang Xiao-Kang Zhou Heng-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 187801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240901

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240901>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无机非铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的电子和光学性质

Electronic and optical properties of inorganic lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

物理学报. 2022, 71(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211599>

高压下非铅双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs_2TeCl_6 under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

基于 TiO_2 纳米柱的多波段响应 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿光电探测器

Multi-band response $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite photodetector based on TiO_2 nanopillars

物理学报. 2024, 73(7): 078502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231919>

$\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ 钙钛矿太阳能电池的优化设计

Optimal design of $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{Br}_6$ perovskite solar cells

物理学报. 2024, 73(2): 028802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231299>

高效稳定的 CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 混合相钙钛矿纳米晶的制备及形成过程

Preparation and formation process of high efficient and stable CsPbBr_3 - Cs_4PbBr_6 nanocrystals with mixed phase

物理学报. 2023, 72(9): 097801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230066>