

文章编号: 1000-7032(2022)08-1198-09

环境友好型 Cs_3MnBr_5 材料的制备及发光性能

陈一凡, 李江涛, 余启辉, 陈禹丞, 蒋越宁, 李旭*, 王凤和*

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 无机铅卤钙钛矿 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 由于具有荧光量子产率高、带隙可调、吸光系数高等优点, 在发光器件和光伏器件领域有着广阔的应用前景。但由于重金属铅具有毒性, 会对环境及生物造成危害, 所以开发无铅钙钛矿及其衍生材料成为研究热点。而在众多材料中, 钙钛矿衍生材料——金属卤化物具有种类多、结构类型多、发光性能优等优点。因此本文利用油酸还原法制备了钙钛矿衍生材料 Cs_3MnBr_5 , 该方法具有环境友好、能耗低、产物纯度高、可大批量生产等优点。 Cs_3MnBr_5 材料在近紫外激发下显示了明亮的绿色发光, 峰值位于 528 nm, 半高宽 43 nm, 色坐标为 (0.25, 0.69), 色纯度高达 92%, 荧光量子产率为 64.69%, 在 LED 照明领域和显示领域具有商业应用潜力。

关键词: 发光二极管; 无机钙钛矿; Cs_3MnBr_5 ; 荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220132

Synthesis and Luminescent Properties of Environmentally Friendly Cs_3MnBr_5 Materials

CHEN Yi-fan, LI Jiang-tao, YU Qi-hui, CHEN Yu-cheng, JIANG Yue-ning, LI Xu*, WANG Feng-he*

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lixcn@sina.com; fenghe_wang@hotmail.com

Abstract: Inorganic lead halide perovskite has broad application prospects in light-emitting devices and photovoltaic devices due to its advantages, such as high fluorescence quantum yield, adjustable band gap, and high absorption coefficient. Due to the toxic lead ions which is harmful to the environment and organisms, the development of lead-free perovskite materials and their derived materials has become a research hotspot. Among many materials, compared with perovskite materials, perovskite-derived materials-metal halides have the advantages of many types, many structural types, and excellent luminescent properties. In this paper, the perovskite-derived material Cs_3MnBr_5 was prepared by the oleic acid reduction method, which has the advantages of environmental friendliness, low energy consumption, high product purity, and mass production. The Cs_3MnBr_5 material shows bright green luminescence under near-ultraviolet excitation, the emission peak locates at 528 nm, the full width at half maximum is 43 nm, the color coordinates are (0.25, 0.69), PLQY is 64.96% and the color purity is as high as 92%. These indicate that Cs_3MnBr_5 material has potential applications in commercial LED lighting and displays.

Key words: light-emitting diode(LED); inorganic perovskites; Cs_3MnBr_5 ; phosphor

收稿日期: 2022-04-11; 修订日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(51802069); 中央引导地方项目(216Z104G); 河北大学人才引进项目(521000981236); 河北大学实验室开放项目(sy202036, sy202038)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(51802069); The Central Project Guide Local Science and Technology for Development(216Z104G); Advanced Talents Incubation Program of The Hebei University(521000981236); Hebei University Laboratory Open Project(sy202036, sy202038)

1 引言

无机铅卤钙钛矿CsPbX₃(X=Cl, Br, I)由于具有吸光系数高、缺陷容忍度高、荧光量子效率高、发射谱在可见光范围内可调谐等优势^[1-7],在太阳能电池^[8-12]、激光器^[13-14]、光电探测器^[15-16]、发光二极管^[17-20]等领域有着广阔的应用前景。但CsPbX₃钙钛矿中含有的铅元素会对人类、动物和环境造成不可预计的危害。因此,通过采用Ge²⁺、Sn²⁺对Pb²⁺进行同价替换,或者采用Sb³⁺、Bi³⁺进行异价替换制备具有CsSnX₃、Cs₂SnX₆、Cs₃Bi₂X₉、Cs₃Sb₂X₉结构的钙钛矿材料^[21-23]来减少铅元素的含量、降低钙钛矿毒性与开发制备无铅钙钛矿衍生材料成为了该领域的研究热点。而相比于传统三维金属卤化物钙钛矿材料,无铅钙钛矿衍生材料——金属卤化物具有种类繁多、结构多、发光性能优、化学稳定性高等优点^[24]。基于此,本文对无铅钙钛矿衍生材料Cs₃MnBr₅进行了研究。

Cs₃MnBr₅材料具有明亮的绿色发光,且不含有重金属Pb²⁺,在微型LED器件与光电子器件领域具有很好的应用前景^[25]。Xia等^[26]首次报道蒸发结晶法合成Cs₃MnBr₅,在HBr沸腾条件下采用蒸发溶剂的方式成功合成了高纯度的Cs₃MnBr₅晶体。然而实验过程中产生的HBr可能造成环境污染,有引起皮肤、呼吸道刺激或灼伤的风险。Shao等^[27]采用热注入法在N₂氛围中反应2 h得到Cs₃MnBr₅,但实验环境要求高、周期较长且需要高温条件,有时反应产物伴有部分CsMnBr₃生成,导致目标产物纯度降低。因此,开发一种环境友好、简单易行、适合大批量生产的Cs₃MnBr₅的合成方法具有重要意义。

本文提出了一种新的油酸还原法进行Cs₃MnBr₅材料的合成并研究了Cs₃MnBr₅材料的晶体结构、发光性能。油酸还原法在大气环境中进行反应,可以在较低温度下制备Cs₃MnBr₅材料,产物纯度高,发光性能佳。文章研究了反应温度、油酸含量及投料比等实验参数对Cs₃MnBr₅产物性能的影响;对Cs₃MnBr₅的衍射数据进行精修并分析其晶体结构及Mn²⁺的晶体场环境;对Cs₃MnBr₅进行XPS能谱分析、SEM形貌表征和光学性能测试。

2 实验

2.1 实验药品

实验原料包括:溴化铯(CsBr, 99.9%)、溴化

亚锰(MnBr₂, 99.9%)、异丙醇(CH₃CH(OH)CH₃, 99.7%)、油酸(C₁₇H₃₃COOH, 99.9%)、无水乙醇(C₂H₅OH, 99.7%),均购于阿拉丁化学试剂有限公司。

2.2 样品制备

将CsBr与MnBr₂按照一定的投料比(1:1, 2:1, 3:1)放入50 mL玻璃烧杯中,加入20 mL无水乙醇,将其放置于磁力搅拌器上,以300 r/min搅拌直至溶解,溶液由透明开始缓慢变色。将溶液加热到一定温度(50~80 °C),直到溶液呈现淡棕色时加入一定量的油酸(0.5~3 mL),同时增加搅拌速度到400 r/min。反应5 min后烧杯中溶液变为淡黄色悬浊液,杯底有淡黄色晶体析出。将样品离心收集,用异丙醇洗涤三次,放入真空干燥箱中干燥并留待后用。

MnBr₂中Mn²⁺不稳定,在溶液中加热条件下容易被氧化生成Mn⁴⁺。油酸具有还原性,在样品制备过程中作为还原剂,可以将被氧化的锰还原回+2价,并生成Cs₃MnBr₅。

2.3 样品表征

利用X射线光电子能谱仪(Axis Ultra DLD, Kratos)测试X射线光电子能谱(XPS),荧光光谱仪(F-7000, Hitachi)测试光致激发(PLE)和发射(PL)光谱,多功能稳态/瞬态荧光分光光度计(1712c-1714-FL, HORIBA)测试时间分辨光致发射光谱(TRPL),X射线衍射仪(D8 advance, Bruker)测试X射线衍射光谱(XRD),使用扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)获得元素分布图(Element Mapping)和能量色散光谱(EDS)。

3 结果与讨论

3.1 Cs₃MnBr₅的物相表征

我们分析了Cs₃MnBr₅的晶相结构,用Lebail拟合法确定各衍射峰对应的晶面,测试范围选择在10°~90°。随后,进一步细化原子位置、温度因子等参数进行Rietveld精修,得到与实验数据相匹配的收敛数据和拟合曲线(图1(a))。其中,黑色×字、红色线、蓝色线和绿色竖线分别表示实验数据、拟合数据、误差值和Bragg衍射位置。Cs₃MnBr₅的置信因子R_p和R_{wp}分别为6.34%和8.14%,数值较低,表明了结果的可信性。精修结果表明Cs₃MnBr₅属于四方晶系,I4/mcm(140)空间群,晶格参数a=0.960 43 nm, b=0.960 43 nm, c=1.557 050 nm。闭合结果表明油酸还原法可以合

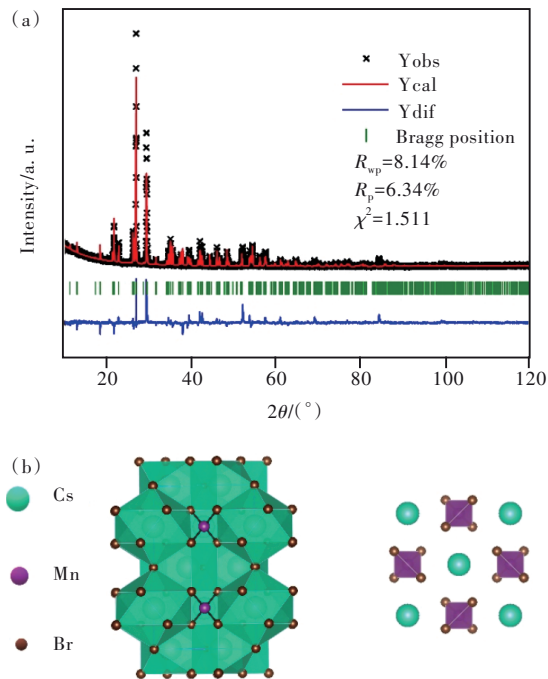


图 1 (a) Cs_3MnBr_5 材料的 XRD 精修图; (b) Cs_3MnBr_5 材料的晶体结构示意图。

Fig. 1 (a) XRD pattern of Cs_3MnBr_5 material. (b) Schematic diagram of the crystal structure of Cs_3MnBr_5 material.

成高结晶度、高纯度的 Cs_3MnBr_5 材料。根据原始结构信息利用 VESTA 软件建立了一个晶体模型 (图 1(b))。数据来自于标准卡片 ICSD#10136, 标准结构的晶胞体积为 $1.450\ 08\ \text{nm}^3$, 总原子数为 140 个, 晶体结构与 Cs_3CoCl_5 同构。在该模型中可以清楚地观察到 Cs_3MnBr_5 的基本晶体结构和阳离子配位环境。其中 Cs^+ 和 Br^- 各自占据两个不同的晶格位置, 分别被定义为 Cs_1 、 Cs_2 、 Br_1 和 Br_2 。 Cs_1 与 8 个溴原子形成扭曲多面体; Cs_2 与 10 个溴原子形成扭曲多面体; Mn_1 与 4 个溴原子形成规则四面体, 其中两种多面体与规则四面体分别共用两个 Br_1 ; Cs_2 多面体之间则共用一个 Br_2 原子。

图 2 为 Cs_3MnBr_5 材料的 XPS 谱线 (红色虚线为测试数据, 实线为拟合数据)。 $\text{Cs}\ 3d$ 电子位于 $724.54\ \text{eV}$ 和 $738.45\ \text{eV}$ 的两个峰分别对应于 $\text{Cs}\ 3d_{5/2}$ 和 $\text{Cs}\ 3d_{3/2}$ 轨道。 $\text{Br}\ 3d$ 电子位于 $68.75\ \text{eV}$ 和 $74.97\ \text{eV}$ 处的两个峰分别对应于 $\text{Br}\ 3d_{5/2}$ 和 $\text{Br}\ 3d_{3/2}$ 轨道。 $\text{Mn}\ 3s$ 电子的特征峰位于 $75.3\ \text{eV}$ 和 $81.3\ \text{eV}$ 处, 两个峰强度之比为 1.42, 这表明 Mn 元素在 Cs_3MnBr_5 中为正二价。

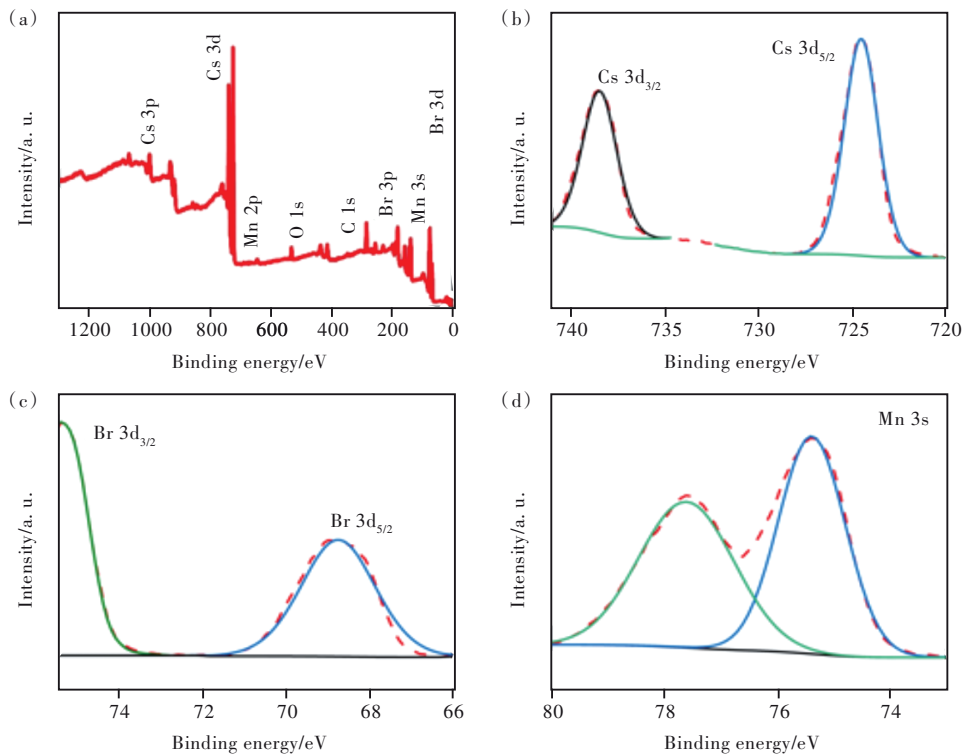


图 2 Cs_3MnBr_5 材料的 XPS 谱。(a) 全谱; (b) $\text{Cs}\ 3d$; (c) $\text{Br}\ 3d$; (d) $\text{Mn}\ 3s$ 。

Fig. 2 XPS spectra of Cs_3MnBr_5 material. (a) Full spectrum. (b) $\text{Cs}\ 3d$. (c) $\text{Br}\ 3d$. (d) $\text{Mn}\ 3s$.

Cs_3MnBr_5 材料的 SEM 结果显示 (图 3(a)), 通过油酸还原法合成的 Cs_3MnBr_5 材料整体分布均匀, 粒径约 $3\sim 5\ \mu\text{m}$, 呈不规则椭球形。图 3(b) 为

Cs_3MnBr_5 材料的 EDS 图谱, 元素测定结果显示 Cs 、 Mn 、 Br 的原子百分比为 35.6%、12.7%、51.7%, 基本符合化学式 $\text{Cs}:\text{Mn}:\text{Br}=3:1:5$ 的比例, 表明成

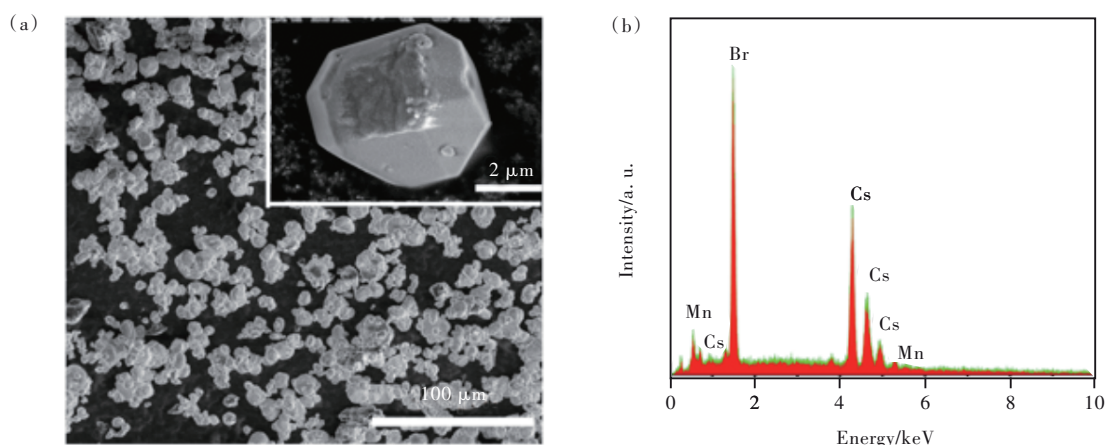


图 3 (a) Cs_3MnBr_5 材料的 SEM 图; (b) Cs_3MnBr_5 材料的 EDS 图谱。

Fig. 3 (a) SEM images of Cs_3MnBr_5 material. (b) EDS pattern of Cs_3MnBr_5 material.

成功地合成了 Cs_3MnBr_5 材料。

3.2 反应温度对 Cs_3MnBr_5 合成的影响

材料制备过程中温度对材料的晶相及结晶度具有很大的影响。样品制备过程中,我们将 $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 的投料比固定为 3:1 (3 mmol CsBr , 1 mmol MnBr_2), 油酸用量设置为 1 mL, 在不同温度下进行样品制备, 研究反应温度对 Cs_3MnBr_5 材料的影响。图 4(a) 显示了在不同温度下合成的 Cs_3MnBr_5 的 XRD 图谱。在 50 °C 下制备的样品的 XRD 衍射峰与 CsBr (PDF#73-0319) 匹配, 说明在该温度下

MnBr_2 与 CsBr 不能反应结晶生成 Cs_3MnBr_5 。反应温度升高到 60~80 °C 后, 反应产物的 XRD 衍射峰与 Cs_3MnBr_5 (PDF#71-1416) 中位于 $2\theta = 21.74^\circ$, 26.25° , 26.94° , 29.41° 的主要衍射峰匹配, 这说明在 60~80 °C 的反应温度下 Cs_3MnBr_5 材料可以合成。其中, 60 °C 和 80 °C 下制备的样品在 52.30° , 61.18° 和 69.36° 处显示了 CsBr 的衍射峰, 这说明该温度下制备的样品中含有 CsBr 杂相。 Cs_3MnBr_5 材料的最佳合成温度为 70 °C。

图 4(b) 为不同温度下制备的样品的发射光

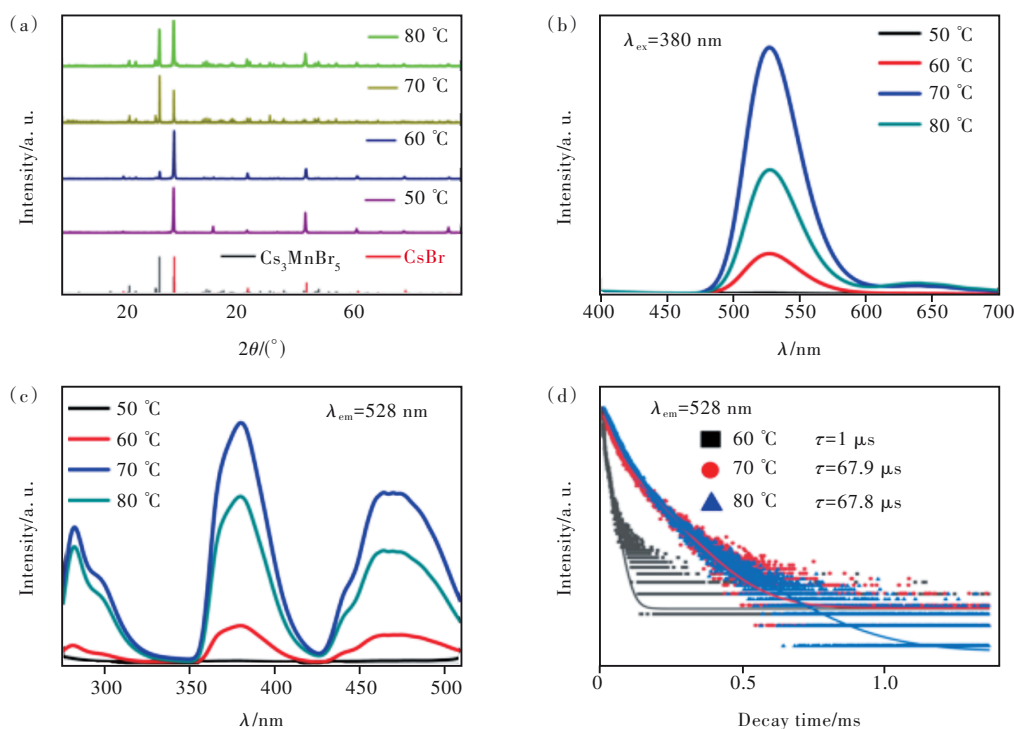


图 4 在不同反应温度下制备的 Cs_3MnBr_5 的 XRD 图谱(a)、PL 光谱(b)、PLE 光谱(c)、TRPL 光谱(d)。

Fig. 4 Influence of prepared temperature on Cs_3MnBr_5 material's XRD patterns(a), PL spectra(b), PLE spectra(c), TRPL spectra(d).

谱。由图可知, 50 °C下制备的样品为 CsBr, 在 380 nm 光激发下在可见光区间无发射峰。60~80 °C下合成的样品在 380 nm 下均显示位于 528 nm 的绿色发射峰, 其中以 70 °C合成的样品的发射强度最佳。图 4(c)为以上样品监测 528 nm 发射得到的 PLE 光谱, 除了在 50 °C下制备的样品外, 60~80 °C下合成的样品都具有位于 287, 380, 476 nm 的激发峰, 70 °C下合成的 Cs₃MnBr₅样品激发谱强度最强。图 4(d)为不同温度下合成的样品归一化后的 TRPL 光谱, 从图中可得出反应温度对样品的能级寿命有明显的影响, 通过以下公式进行拟合:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}, \quad (1)$$

其中, y_0 表示光谱的初始强度, A 代表整个归一化光谱的强度, x 为测试时间, τ_1 、 τ_2 为寿命。由公式计算得出在 60, 70, 80 °C条件下制备的样品的寿命分别为 1 μ s ($\tau_1 = 1 \mu$ s, $\tau_2 = 18 \mu$ s)、67.9 μ s ($\tau_1 = 28 \mu$ s, $\tau_2 = 96 \mu$ s)和 67.8 μ s ($\tau_1 = 44 \mu$ s, $\tau_2 = 154 \mu$ s)。

3.3 油酸用量对产物 Cs₃MnBr₅的影响

我们将 CsBr:MnBr₂的投料比固定为 3:1, 合成温度确定为 70 °C, 通过调节油酸的用量(0~3 mL)制备了一系列 Cs₃MnBr₅材料。当不使用油酸时, 整个制备过程中没有沉淀生成, 说明油酸在 Cs₃MnBr₅材料的制备中具有重要作用。图 5(a)展示了油酸用量为 0.5, 1, 3 mL 制备的 Cs₃MnBr₅材料的 XRD 衍射数据。加入油酸后制备的产物的 XRD 与 Cs₃MnBr₅的标准卡片 (PDF#71-1416) 匹配, 但位于 $2\theta=26.94^\circ$ 和 29.41° 的两个主要衍射峰强度比值会发生变化。油酸使用量为 0.5 mL 制备的样品在 26.94° 和 29.41° 的两个主要衍射峰强度比与 Cs₃MnBr₅的标准卡片最为接近。随着油酸使用量的增加, 位于 29.41° 的衍射峰逐渐增强, 这主要是由于产物中生成的杂质 CsBr 造成的。以上分析说明油酸在 Cs₃MnBr₅的合成中不仅能够促进反应的进行, 同时可以影响产物的纯度。

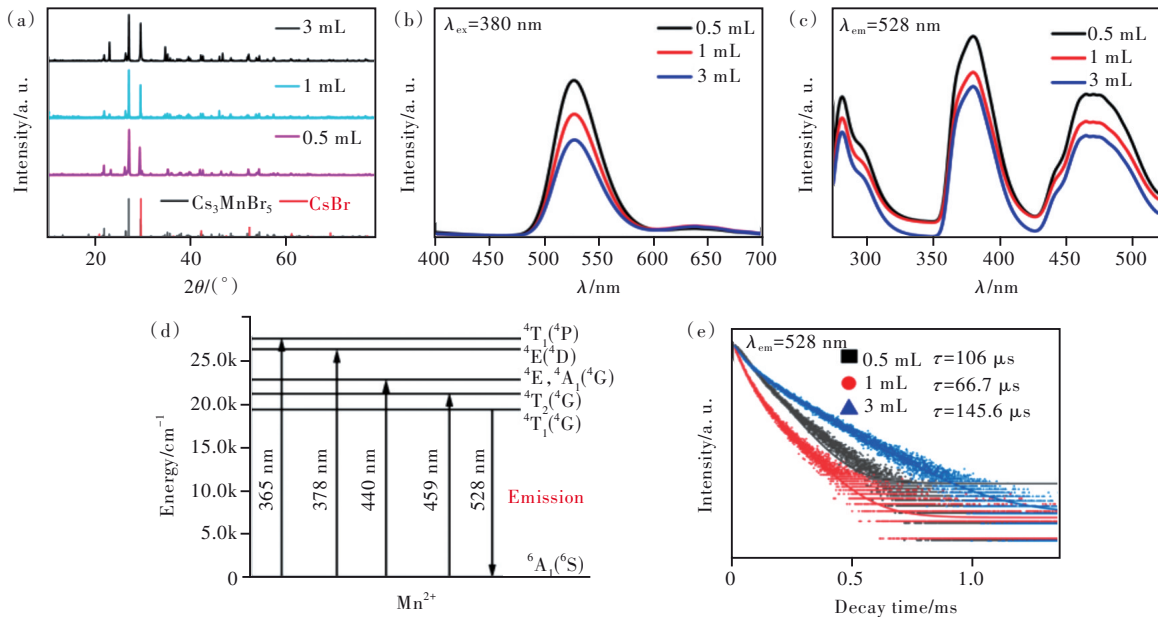


图 5 不同油酸用量(0.5, 1, 3 mL)合成的 Cs₃MnBr₅的 XRD 光谱(a)、PL 光谱(b)、PLE 光谱(c)、能级跃迁图(d)、TRPL 光谱(e)。

Fig. 5 XRD spectra(a), PL spectra(b), PLE spectra(c), energy level transition diagram(d), TRPL spectra(e) of Cs₃MnBr₅ synthesized with different amounts of oleic acid(0.5, 1, 3 mL).

图 5(b)、(c)为不同油酸用量下制备的 Cs₃MnBr₅的 PL 和 PLE 光谱。在 380 nm 激发下, 所有样品的光谱都有一个位于 528 nm 处的发射峰, 油酸用量 0.5 mL 制备的样品的发射强度最强。图 5(d)为 Mn²⁺能级跃迁图, 该发射峰为 Mn²⁺的特征发射, 来自于 Mn²⁺的第一激发态 ⁴T₁和基态 ⁶A₁

之间的跃迁。Mn²⁺的特征发射与其配位环境有关, 四配位下 Mn²⁺特征发射为位于 520 nm 左右的绿光。在激发光谱中, 采用 0.5 mL 油酸合成的样品的激发谱强度也是三个样品中最高的。图 5(e)为不同油酸用量下制备的样品的 TRPL 光谱, 经过拟合计算得出油酸用量为 0.5, 1, 3 mL 的

样品的能级寿命分别对应 $106 \mu\text{s}$ ($\tau_1=76 \mu\text{s}$, $\tau_2=218 \mu\text{s}$)、 $66.7 \mu\text{s}$ ($\tau_1=33 \mu\text{s}$, $\tau_2=99 \mu\text{s}$) 和 $145.6 \mu\text{s}$ ($\tau_1=47 \mu\text{s}$, $\tau_2=176 \mu\text{s}$)。以上结果说明材料制备阶段油酸的使用量对产物的发光强度和发光能级寿命均产生明显的影响。

3.4 CsBr 和 MnBr_2 投料比对产物 Cs_3MnBr_5 的影响

根据前面的实验得出温度为 70°C 、油酸量为 0.5 mL 的反应条件为最优, 在此基础上我们研究了 CsBr 和 MnBr_2 投料比对 Cs_3MnBr_5 合成的

影响。从图 6(a) 中可知, $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 的投料比为 1:1 时, 合成产物的 XRD 衍射图谱中主要包含 CsBr 在 29.48° 、 52.30° 、 61.18° 和 69.36° 的衍射峰; 同时也可以观测到 Cs_3MnBr_5 在 26.25° 、 26.94° 和 29.41° 的衍射峰。这表明 $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 投料比为 1:1 时生成的产物为 CsBr 与 Cs_3MnBr_5 的混合相, 且 Cs_3MnBr_5 含量较少。当 $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 的比例提高到 2:1 和 3:1 时, 样品的 XRD 中属于 CsBr 的衍射峰消失, 得到的是较为纯净的 Cs_3MnBr_5 晶相。

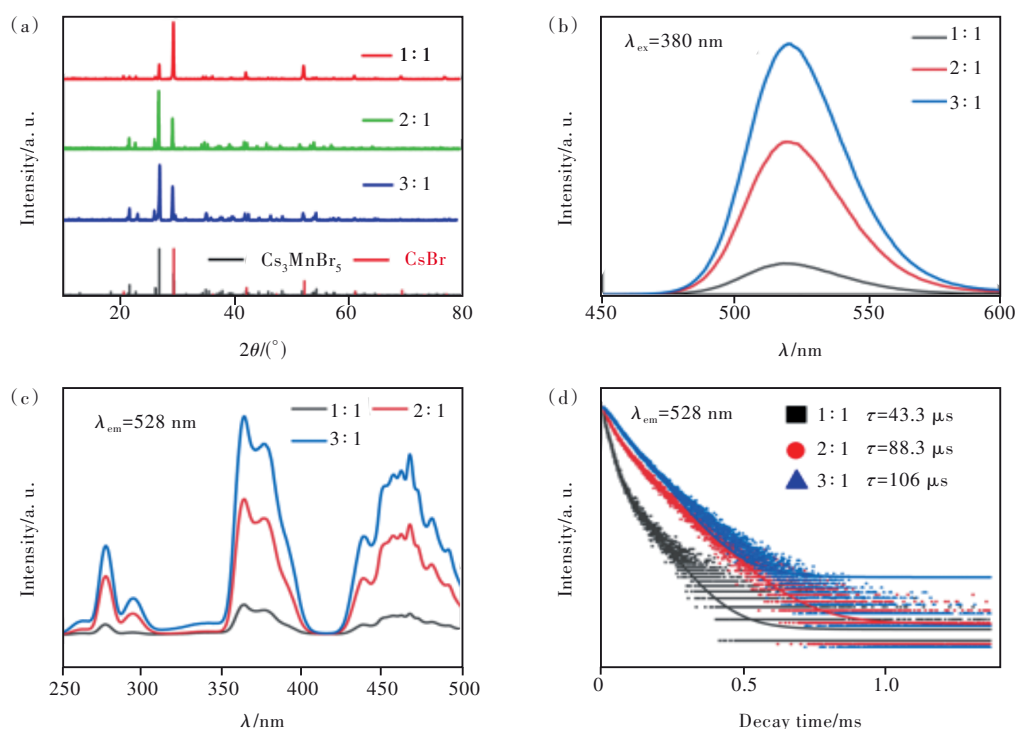


图 6 不同 $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 投料比制备的 Cs_3MnBr_5 材料的 XRD 图(a)、PL 光谱(b)、PLE 光谱(c)、TRPL 光谱(d)。

Fig. 6 XRD patterns (a), PL spectra (b), PLE spectra (c), and TRPL spectra (d) of Cs_3MnBr_5 materials with different $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ ratios.

为了进一步确定 $\text{CsBr}:\text{MnBr}_2$ 投料比对 Cs_3MnBr_5 材料发光性能的影响, 我们对相应样品进行了 PL 和 PLE 表征。从图 6(b) 可知, 随着投料比的变化, Cs_3MnBr_5 材料发射峰的位置未发生改变, 投料比为 3:1 时制备的 Cs_3MnBr_5 样品发射强度最大, 荧光亮度最强, 此时荧光量子产率最高, 达到 64.69%。同样, PLE 光谱的强度变化趋势与 PL 光谱一致(图 6(c))。综上所述, 投料比为 3:1 为原料最佳比例。图 6(d) 为不同投料比的样品的 TRPL 光谱, 通过拟合计算得出投料比为 1:1、2:1 和 3:1 的样品荧光寿命分别为 $43.3 \mu\text{s}$ ($\tau_1 = 21 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 82 \mu\text{s}$)、 $88.3 \mu\text{s}$ ($\tau_1 = 37 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 113 \mu\text{s}$) 和 $106 \mu\text{s}$ ($\tau_1 = 76 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 218 \mu\text{s}$)。据文献报道,

Mn^{2+} 的荧光寿命与 Mn-Mn 之间的距离有关, Mn-Mn 之间较短的距离会导致较短的荧光寿命^[28]。如 Bark 等^[29]报道的 CsMnBr_3 中 Mn-Mn 之间的距离仅为 0.27 nm , 荧光寿命仅为 605 ps 。Rodriguez 发现在 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MnBr}_4$ 中 Mn-Mn 之间距离为 0.789 nm , 结构改变为 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{MnBr}_3$ 后 Mn-Mn 的距离为 0.325 nm , 结构转变后荧光寿命降低了两个量级^[30]。

3.5 Cs_3MnBr_5 的热稳定性

图 7 展示了合成的 Cs_3MnBr_5 材料的热稳定性。我们测试了在不同环境温度下 Cs_3MnBr_5 材料 PL 光谱的变化, 并给出了发射峰强度与环境温度的关系曲线。与室温下测试的 Cs_3MnBr_5 的发光强

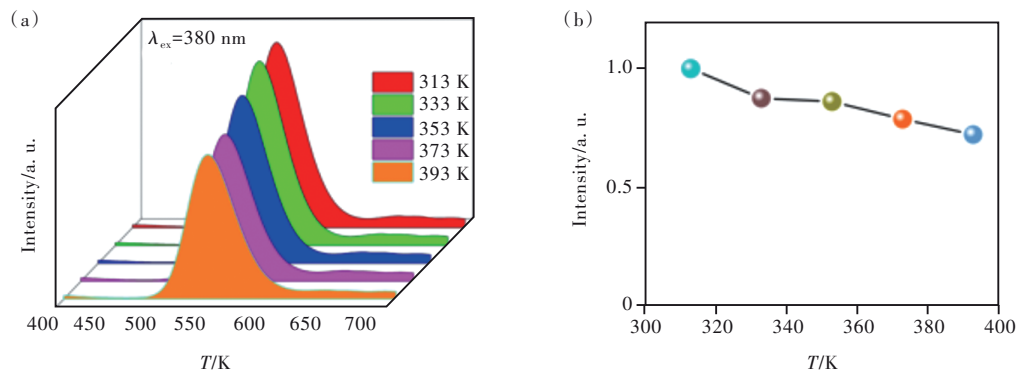


图 7 (a)不同环境温度下 Cs_3MnBr_5 材料的 PL 光谱;(b)不同环境温度下发射峰强度的变化。

Fig. 7 (a) PL spectra of Cs_3MnBr_5 material at different ambient temperatures. (b) Variation of emission peak intensity at different ambient temperatures.

度相比,当环境温度达到 393 K 时, Cs_3MnBr_5 的发光强度只下降了 20% 左右,表明该材料具有良好的耐热性。

图 8 展示了 Cs_3MnBr_5 材料在 85 °C 恒温条件下发光强度随时间的变化。将发光强度进行归一化处理后可以看见,在 85 °C 恒温条件下 Cs_3MnBr_5 材料在前 5 h 发光强度几乎不变;之后随着时间延长,发光强度出现缓慢下降;80 h 后,发光强度为

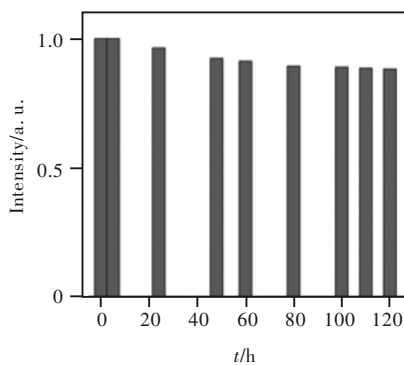


图 8 85 °C 恒温条件下 Cs_3MnBr_5 的发光强度
Fig. 8 Variation of luminous intensity at 85 °C

初始强度的 88.3%,降低了 11.7%;随后发光强度保持恒定。

3.6 Cs_3MnBr_5 应用

利用最佳的实验参数,我们制备了纯相的 Cs_3MnBr_5 材料,并对其发射光的色度进行了分析(图 9)。在 380 nm 波长光的激发下 Cs_3MnBr_5 发出了以 528 nm 波长为中心的绿光,半高宽为 43 nm。 Cs_3MnBr_5 样品在日光下为淡黄色的粉末,在 365 nm 波长的光激发下发出明亮的绿光,其色坐标为 (0.25, 0.69),同时根据以下公式计算其色纯度(P):

$$P = \frac{\sqrt{((x - x_i)^2 + (y - y_i)^2)}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, (x, y) 表示 Cs_3MnBr_5 的色坐标, (x_i, y_i) 表示 CIE1931 标准光源色坐标 (0.333 3, 0.333 3), (x_d, y_d) 为单色标准光源对应的色坐标。纯绿色色坐标为 (0.21, 0.71), 可得 Cs_3MnBr_5 的色纯度为 92%, 这说明 Cs_3MnBr_5 作为三基色材料中的绿色光材料将有助于实现更大的色域范围,应用于显示领域将更有利于色彩的真实还原。

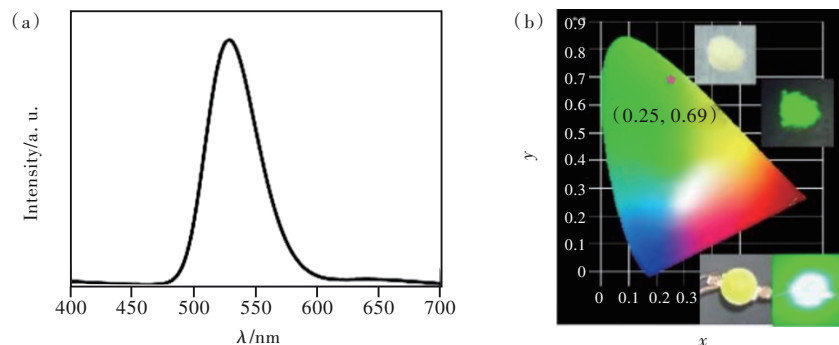


图 9 最优条件下制备的 Cs_3MnBr_5 的 PL 光谱(a)、色度坐标及 LED 应用展示(b)。

Fig. 9 PL spectrum(a) and chromaticity diagram of Cs_3MnBr_5 prepared under optimal conditions and LED application show(b)

4 结 论

本文提出利用油酸还原法制备Cs₃MnBr₅材料。反应温度、油酸的用量和CsBr:MnBr₂的投料比对Cs₃MnBr₅材料纯度及发光性能具有影响,最佳反应温度为70 °C,最佳油酸使用量为0.5 mL, CsBr和MnBr₂的最佳投料比为3:1。XRD数据、Rietveld精修结果和XPS数据均说明我们合成的是纯相Cs₃MnBr₅。变温光谱测试结果说明Cs₃MnBr₅

材料有良好的热稳定性。Cs₃MnBr₅材料具有明亮的绿色发光,发射峰位在528 nm,半高宽43 nm,色坐标为(0.25,0.69),色纯度高达92%,荧光量子产率为64.69%,在LED照明领域和显示领域具有商业应用潜力。

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.20220132>.

参 考 文 献:

- [1] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [2] 方骏, 陈泽廷, 沈江荣, 等. 不同溶剂中CsPbBr₃钙钛矿纳米晶的制备及性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1376-1382.
FANG J, CHEN Z T, SHEN J R, *et al.* Property of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals prepared in different solvents [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1376-1382. (in Chinese)
- [3] 曾海波, 董宇辉. 钙钛矿量子点: 机遇与挑战 [J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 940-944.
ZENG H B, DONG Y H. Perovskite quantum dots: opportunities and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(8): 940-944. (in Chinese)
- [4] GU H, ZHAO C, ZHANG Y Q, *et al.* Stable high-performance perovskite solar cells based on inorganic electron transporting bi-layers [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(38): 385401-1-9.
- [5] YANG D D, LI X M, ZHOU W H, *et al.* CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(30): 1900767-1-8.
- [6] DE ROO J, IBÁÑEZ M, GEIREGAT P, *et al.* Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2071-2081.
- [7] AKKERMAN Q A, RAINÒ G, KOVALENKO M V, *et al.* Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(5): 394-405.
- [8] RAVI V K, MARKAD G B, NAG A. Band edge energies and excitonic transition probabilities of colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2016, 1(4): 665-671.
- [9] SEKI K. Equivalent circuit representation of hysteresis in solar cells that considers interface charge accumulation: potential cause of hysteresis in perovskite solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(3): 033905-1-4.
- [10] MEI A Y, LI X, LIU L F, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. *Science*, 2014, 345(6194): 295-298.
- [11] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(3): 982-988.
- [12] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [13] WANG Y, LI X M, SONG J Z, *et al.* ChemInform abstract: all inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics [J]. *ChemInform*, 2015, 47(5): 7101-7108.
- [14] DESCHLER F, PRICE M, PATHAK S, *et al.* High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(8): 1421-1426.
- [15] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Monodisperse formamidinium lead bromide nanocrystals with bright and stable green photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(43): 14202-14205.
- [16] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector

- applications [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(10): 2067-2070.
- [17] KIM Y H, CHO H, HEO J H, *et al.* Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [18] LI G R, TAN Z K, DI D W, *et al.* Efficient light-emitting diodes based on nanocrystalline perovskite in a dielectric polymer matrix [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(4): 2640-2644.
- [19] ZHANG X Y, SUN C, ZHANG Y, *et al.* Bright perovskite nanocrystal films for efficient light-emitting devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(22): 4602-4610.
- [20] SUN R, LU P, ZHOU D L, *et al.* Samarium-doped metal halide perovskite nanocrystals for single-component electroluminescent white light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(7): 2131-2139.
- [21] LI C W, SONG Z N, ZHAO D W, *et al.* Reducing saturation-current density to realize high-efficiency low-bandgap mixed tin-lead halide perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(3): 1803135-1-9.
- [22] HASAN S A U, LEE D S, IM S H, *et al.* Present status and research prospects of tin-based perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(2): 1900310.
- [23] JIANG F Y, YANG D W, JIANG Y Y, *et al.* Chlorine-incorporation-induced formation of the layered phase for antimony-based lead-free perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(3): 1019-1027.
- [24] 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)
- [25] KWON S B, CHOI S H, YOO J H, *et al.* Organic solvent-free lyophilization assisted recrystallization synthesis of high-purity green emissive Cs₃MnX₅ (X=I, Br) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 845: 156324-1-7.
- [26] SU B B, MOLOKKEEV M S, XIA Z G. Mn²⁺-based narrow-band green-emitting Cs₃MnBr₅ phosphor and the performance optimization by Zn²⁺ alloying [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(36): 11220-11226.
- [27] SHAO L, ZHOU D L, DING N, *et al.* Broadband ultraviolet photodetectors based on cerium doped lead-free Cs₃MnBr₅ metal halide nanocrystals [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(14): 4980-4987.
- [28] KONG Q K, YANG B, CHEN J S, *et al.* Phase engineering of cesium manganese bromides nanocrystals with color-tunable emission [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(36): 19805-19811.
- [29] ALMUTLAQ J, MIR W J, GUTIÉRREZ-ARZALUZ L, *et al.* CsMnBr₃: lead-free nanocrystals with high photoluminescence quantum yield and picosecond radiative lifetime [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(3): 290-297.
- [30] RODRÍGUEZ-LAZCANO Y, NATAF L, RODRÍGUEZ F. Electronic structure and luminescence of [(CH₃)₄N]₂MnX₄ (X=Cl, Br) crystals at high pressures by time-resolved spectroscopy: pressure effects on the Mn-Mn exchange coupling [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 80(8): 085115-1-11.



陈一凡(1997-),男,河北沧州人,硕士研究生,2019年于河北大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

E-mail: 969926604@qq.com



王凤和(1983-),女,河北沧州人,博士,讲师,2017年于新加坡国立大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: fenghe_wang@hotmail.com



李旭(1978-),男,河北石家庄人,博士,研究员,2016年于北京交通大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: lixen@sina.com