

文章编号: 1000-7032(2023)09-1560-10

Mn²⁺掺杂 CsCdCl₃微米晶发光性能及其LED应用

王 瑞¹, 张 铭¹, 程宋玉¹, 曾 敏^{1*}, 周 莉², 魏立杰¹,
李 根¹, 杨 柳¹, 胡永明¹, 顾豪爽¹, 李岳彬^{1,3*}

(1. 湖北大学微电子学院 微纳电子材料与器件湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430062;
2. 江苏永鼎股份有限公司, 江苏 苏州 215211; 3. 湖北大学 潜江产业技术研究院, 湖北 潜江 433100)

摘要: 全无机镉基金属卤化物 CsCdCl₃因其独特的三维晶体结构而具有优异的稳定性、宽带自陷激子(Self-trapped excitons, STEs)发射和丰富的离子掺杂格位,在固态照明领域引起了广泛关注。然而,基于八面体畸变的 STEs 辐射复合的发光效率较低。本文采用简单的室温溶液法制备了一系列 Mn²⁺离子掺杂的六方相 CsCdCl₃:x%Mn 微米晶。在 254 nm 紫外光激发下, Mn²⁺掺杂的样品发出明亮的橙黄光,发射峰位于 598 nm 处,半峰宽为 75 nm,荧光量子产率最高达 99.1%。稳态和瞬态荧光光谱测试结果表明, Mn²⁺掺杂 CsCdCl₃微米晶的宽光谱发射源自基质的 STEs 和 Mn²⁺离子的 d-d 跃迁。同时,该材料还具备优异的空气、热、水稳定性。我们进一步将 CsCdCl₃:5%Mn²⁺荧光粉、商用荧光粉、深紫外或蓝光 LED 芯片封装成两种白光发光二极管器件,色度坐标分别为(0.36, 0.35)和(0.40, 0.36),显色指数分别高达 91 和 83,有望成为新一代发光材料用于照明领域。

关键词: CsCdCl₃; Mn²⁺掺杂; 发光性能; 发光二极管

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230125

Luminescent Properties of Mn²⁺-doped CsCdCl₃ Microcrystals for LED Application

WANG Rui¹, ZHANG Ming¹, CHENG Songyu¹, ZENG Min^{1*}, ZHOU Li², WEI Lijie¹,
LI Gen¹, YANG Liu¹, HU Yongming¹, GU Haoshuang¹, LI Yuebin^{1,3*}

(1. Hubei Key Laboratory of Micro-Nanoelectronic Materials and Devices, School of Microelectronics, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. Jiangsu Etern Company Limited, Suzhou 215211, China;

3. Institute of Industrial Technology at Qianjiang, Hubei University, Qianjiang 433100, China)

* Corresponding Authors, E-mail: min.zeng@hubu.edu.cn; ybli@hubu.edu.cn

Abstract: Owing to its excellent stability and wide self-trapped excitons (STEs) emission induced by the special three-dimensional (3D) crystal structure, all inorganic cadmium-based metal halide perovskite CsCdCl₃ has attracted broad attention in the field of solid-state lighting. However, the luminescence efficiency through radiative recombination of STEs is not high. Herein, a series of Mn²⁺-doped hexagonal CsCdCl₃:x%Mn microcrystals were prepared by a facial room-temperature solution method. Under 254 nm UV excitation, CsCdCl₃ microcrystals after Mn²⁺ doping show bright orange-yellowish emission peaking at about 598 nm with a full width at half-maximum of 75 nm and the photoluminescence quantum yield of 99.1%. Steady-state and transient photoluminescence results suggest that the broad emission is originating from the matrix STEs and the Mn²⁺ dopant. Meanwhile, the as-synthesized materials also display excellent air, heat, and water stability. Two white light-emitting diodes (LEDs) were further fabricated by integrating a mixture of CsCdCl₃:5%Mn and commercial phosphors on a deep UV LED and a blue LED, which demonstrate bright white light with CIE coordinates of (0.36, 0.35) and (0.40, 0.36), high color rendering indices of

收稿日期: 2023-05-09; 修订日期: 2023-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(62305108); 湖北省自然科学基金(2022CFB931, 2021CFB078, 2021CFB493)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62305108); Natural Science Foundation of Hubei Province (2022CFB931, 2021CFB078, 2021CFB493)

91 and 83, respectively. The synthesized Mn^{2+} -doped CsCdCl_3 phosphor holds great promise for new-generation luminescent materials in the field of lighting.

Key words: CsCdCl_3 ; Mn^{2+} doping; luminescent properties; light-emitting diode(LED)

1 引 言

CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 作为最典型的三维(3D)金属卤化物钙钛矿材料,具有吸收截面大、荧光量子产率(PLQY)高、半峰宽窄、载流子迁移率高等优异的光电性能,在太阳能电池、光电探测器、照明与显示等光电子器件领域展示出广阔的应用前景^[1-2]。然而,铅基钙钛矿对水、光、热、有机配体极度敏感,导致发光性能不稳定,在一定程度上限制了其应用^[3-4]。最近,镉基钙钛矿 CsCdCl_3 因其出色的稳定性和可调谐的发射光谱引起了研究者的关注。 CsCdCl_3 属于 1/3 角共享和 2/3 面共享的非典型 3D 钙钛矿^[5],具有非吸湿性,其中角共享的孤立八面体单元形成准 0D 结构,而面共享的二聚体单元形成准 1D 结构。这种独特的八面体键合方式不仅会产生自陷激子(Self-trapped excitons, STEs)发射,而且为离子掺杂带来了更多可能。由于在 CsCdCl_3 的合成过程中容易形成杂质相(如 Cs_2CdCl_4 和 $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$),因此以往有关 CsCdCl_3 的研究主要集中在理论计算、拉曼散射和电子顺磁共振等方面,而对发光性质的研究较少^[5-8]。近年来,随着合成化学技术的不断发展,纯相 CsCdCl_3 已被成功研制出来。目前所报道的纯相 CsCdCl_3 大多为单晶,其最高 PLQY 为 42%^[9],但是单晶不利于器件的制备。然而, CsCdCl_3 微米晶的 PLQY 最高只有 4.75%^[10],远远达不到固态照明器件的要求。因此,如何提高 CsCdCl_3 的发光效率已成为目前发光领域的研究热点。

离子掺杂是一种调控钙钛矿光物理特性的有效手段^[11-14]。由于过渡金属离子 Mn^{2+} 具有 $3d^5$ 电子构型,d-d 跃迁能量受晶体场环境的影响较大,通过选择不同的主体基质和改变掺杂浓度可以实现发光颜色从绿光到深红色可调, Mn^{2+} 掺杂还可以改善主体基质的稳定性^[15-16]。这些特性使 Mn^{2+} 成为最受欢迎的激活剂之一。例如,Huang^[17]和 He^[18]等采用溶剂热法合成了 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 单晶,通过调节 Mn^{2+} 掺杂浓度来调控晶格畸变程度甚至 $\text{CsCdCl}_3 \rightarrow \text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相变,实现了发射波长在 570 ~ 640 nm 之间连续可调,最高 PLQY 为 91.4%,同时

该材料还表现出非常优异的热和水稳定性。Jia 等^[10]分别采用重结晶法、溶剂热法、热注入法合成了 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 多晶、单晶、纳米晶,其相应的 PLQY 分别为 74%、35%、8%。Wen 等^[19]采用共沉淀法成功制备了单组分白光 $\text{CsCd}_{1-x}(\text{Cl}_{1-y}\text{Br}_y)_3:x\text{Mn}$ 微米晶,通过灵活调节 x 和 y 的比例可以获得不同色温的白光 LED,但其 PLQY 未知。目前关于 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 的报道大部分都是采用溶剂热法制备的单晶形貌^[6, 17-18, 20],然而微米晶形貌却鲜有报道^[19, 21],其 PLQY(35%)值远低于单晶的值。

鉴于此,本文通过简单的室温溶液法制备出了一种高效稳定的 Mn^{2+} 掺杂六方相 CsCdCl_3 微米晶荧光粉。在 254 nm 紫外灯激发下, $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}^{2+}$ 样品呈现出最明亮的橙黄光,发射峰位于约 598 nm,半峰宽为 75 nm,PLQY 高达 99.1%。此外, Mn^{2+} 掺杂将激发光波长从小于 350 nm 的紫外光拓展至 460 nm 的蓝光,使其与商用紫外和蓝光芯片更匹配。更重要的是,放置在室温下保存 4 个月后的荧光粉没有发生结构破坏,耐热温度高达 600 °C,浸没在水中 18 h 且经过持续的紫外灯光照后仍然发射出比较明亮的橙黄光。进一步将其涂覆在 265 nm LED 芯片封装成黄光 LED-1,相关色温(CCT)为 1 497 K,显色指数(CRI)为 41。采用 265 nm LED 芯片、商用蓝色荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu)、商用绿色荧光粉 $\text{BaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (BSSO:Eu)以及橙黄色荧光粉 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}^{2+}$ 封装的白光 LED-2,CCT 为 4 371 K,CRI 高达 91。采用 420 nm LED 芯片、BSSO:Eu、 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}^{2+}$ 封装的白光 LED-3,CCT 为 3 412 K,CRI 为 83。这充分说明该材料有望成为一种新型高效稳定的橙黄色发光材料,在固态照明领域具有潜在的应用价值。

2 实 验

2.1 化学药品

氯化铯(CsCl , 99%)购于上海麦克林生化科技股份有限公司。氯化镉(CdCl_2 , 98%)和氯化锰(MnCl_2 , 99%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。浓盐酸(HCl , 37%)和无水乙醇(分析纯)购

于中国国药控股化学试剂有限公司。所有药品使用前均未进行纯化。

2.2 样品制备

采用室温溶液法制备了一系列不同浓度 Mn^{2+} 掺杂的 CsCdCl_3 微米晶荧光粉, 即 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$, 其中 $x\%$ 为 Mn/Cd 投料量 ($x\% = 0\%, 3\%, 5\%, 7\%, 10\%, 15\%$)。以 $\text{CsCdCl}_3:10\%\text{Mn}$ 为例: 称取 680.24 mg CsCl (4 mmol) 溶解于装有 5 mL 浓盐酸的玻璃瓶 A 中, 称取 748.24 mg CdCl_2 (4 mmol) 和 50.84 mg MnCl_2 (0.4 mmol) 共同溶解在装有 5 mL 浓盐酸的玻璃瓶 B 中, 然后将 A、B 瓶置于磁力搅拌台上进行室温搅拌。待反应物溶解完毕后将 A 瓶中的 CsCl 溶液倒入 B 瓶中, 继续搅拌 30 s 得到白色浑浊液。将得到的产物进行离心并收集沉淀, 用无水乙醇洗涤三次后置于 60 °C 的干燥箱中烘干 10 h, 得到白色粉末样品。

2.3 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker) 对样品的物相结构进行表征, 测量范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 步长 0.0001° , 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)。借助场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM 7100F) 对形貌进行分析, 加速电压为 30 kV。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi) 进行化学成分和价态检测, 以 284.8 eV 的 $\text{C}1s$ 峰进行校准。 Mn^{2+} 离子的实际掺杂浓度由电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, Optimal 8000) 进行测量。通过紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 950) 测试吸收光谱和漫反射光谱。荧光激发光谱 (PLE) 和发射光谱 (PL) 由荧光光谱仪 (FluoTime 300) 进行表征, 荧光衰减寿命和绝对 PLQY 通过爱丁堡荧光光谱仪 (FLS 980) 及其配备的标准积分球测试。热重-差示量热分析采用热重分析仪 (TG-DTA, Netzsch STA449C), 升温范围为室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛。

2.4 LED 器件制作

橙黄光 LED 的制作 (LED-1): 将上述制备的橙黄色荧光粉 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 与 ZWL8820 有机硅胶以粉胶质量比 1:0.6 充分混合后涂覆在商用 265 nm LED 芯片上, 并将器件在 80 °C 下固化 1 h 得到固态 LED-1。

白光 LED 的制作 (LED-2 和 LED-3): 将橙黄色荧光粉 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 、商用蓝色荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

(BAM)、商用绿色荧光粉 $\text{BaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (BSSO:Eu) 以及 ZWL8820 有机硅胶以粉胶质量比 1:0.6 充分混合涂覆在商用 265 nm LED 芯片的表面, 并将器件在 80 °C 下固化 1 h 得到 LED-2。将 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 、BSSO:Eu 以及 ZWL8820 有机硅胶以粉胶质量比 1:0.6 充分混合涂覆在商用 420 nm LED 芯片表面, 并将器件在 80 °C 下固化 1 h 得到固态 LED-3。使用虹谱 OHSP-350M 测试所封装的 LED 器件的光电特性。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构、形貌和成分表征

CsCdCl_3 化合物属于六方晶系, 由面共享的 $[\text{Cd}_2\text{Cl}_9]^{5-}$ 二聚体和孤立的 $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ 八面体组成, 每个二聚体单元 (Cd_2) 与其他 6 个孤立的八面体单元 (Cd_1) 以共顶点的形式形成非典型的 3D 结构框架 (图 1(a))。值得注意的是, 二聚体结构单元具有 C_{3v} 对称性, 发生了轻微畸变, 会产生 STEs 发射, 而孤立的八面体结构单元具有 D_{3d} 对称性^[18,22]。 Mn^{2+} 掺杂倾向于取代正常的 Cd_1 位置^[23]。采用室温溶液法合成不同浓度 Mn^{2+} 掺杂的 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 荧光粉。 Mn^{2+} 的实际浓度由 ICP-AES 测定, Mn^{2+} 投料浓度为 3%、5%、7%、10%、15% 的实际测量浓度分别为 2.0%、2.8%、4.3%、6.2%、8.3% (表 S1)。图 1(b) 为 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 的 XRD 图谱, 所有样品的衍射峰与六方相 CsCdCl_3 的标准卡片 (PDF#70-1615) 完全吻合, 表明轻掺杂 Mn^{2+} 没有引入杂质相。随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的升高, XRD 衍射峰逐渐向大角度偏移, 这是由于离子半径较小的 Mn^{2+} ($r = 0.083 \text{ nm}$, CN = 6) 取代离子半径较大的 Cd^{2+} ($r = 0.095 \text{ nm}$, CN = 6) 导致了晶格收缩, 证明 Mn^{2+} 被成功掺入到 CsCdCl_3 晶格中。图 1(c) 为 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 的 SEM 图, 可清晰地观察到表面比较光滑的六边形结构, 尺寸约为 1.5 μm , 意味着晶体结晶情况良好。XPS 元素分析表明 10% Mn^{2+} 掺杂的样品中含有 Cs、Cd、Cl、Mn 四种元素 (图 S1)。Mn 的信号峰位于 652.1 eV 和 641.3 eV, 说明 Mn 以 +2 价存在。Cd 3d 的 XPS 峰 (411.6 eV 和 404.9 eV) 和 Cl 2p 的 XPS 峰 (199.2 eV 和 197.6 eV) 发生了微小偏移 (图 1(i)~(l)), 表明 Mn^{2+} 占据了 Cd^{2+} 格位从而引起 Cd^{2+} 与 Cl⁻ 周围的电子云密度发生改变。

3.2 光学性能

图 2(a) 为 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 样品的 UV-Vis 吸收

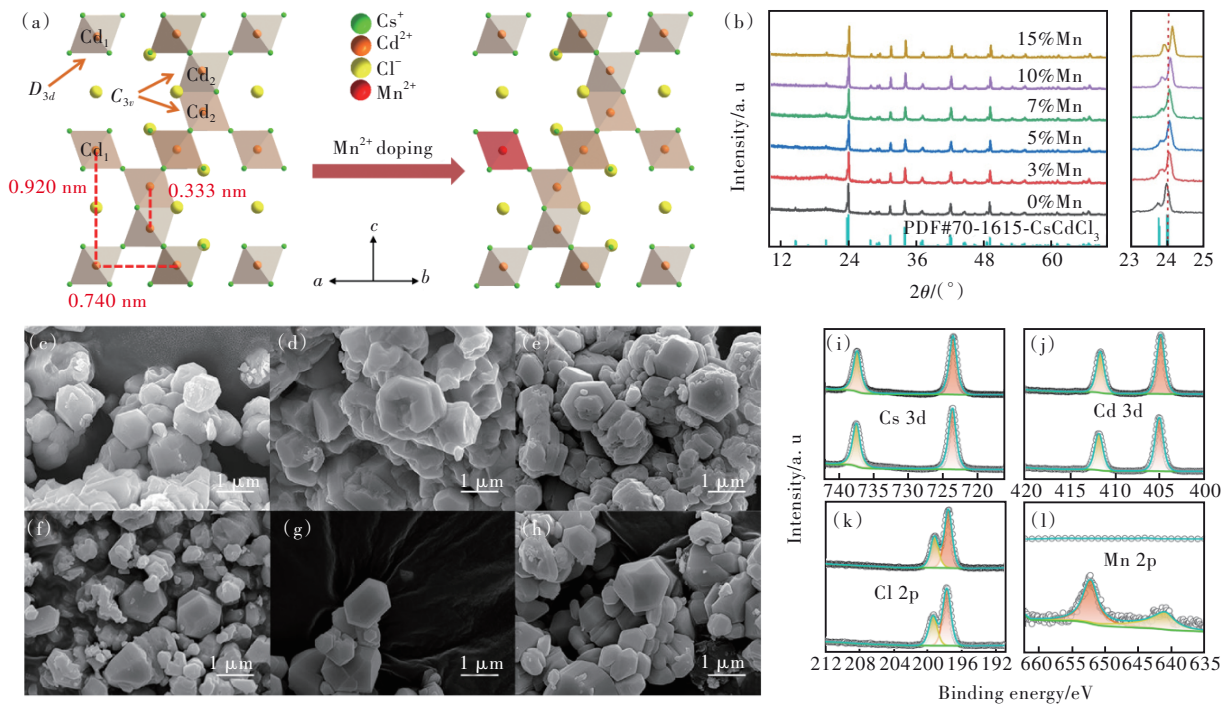


图 1 (a) $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ 的晶体结构示意图; (b) $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ ($x = 0\%, 3\%, 5\%, 7\%, 10\%, 15\%$) 的 XRD 谱, 青色谱代表六方相 CsCdCl_3 的标准卡片 (PDF#70-1615), 右图为 (110) 晶面衍射峰的放大谱; $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 的 SEM 图: (c) $x = 0\%$, (d) $x = 3\%$, (e) $x = 5\%$, (f) $x = 7\%$, (g) $x = 10\%$, (h) $x = 15\%$; CsCdCl_3 (上) 和 $\text{CsCdCl}_3:10\%\text{Mn}$ (下) 的高分辨 XPS 能谱: (i) $\text{Cs } 3d$, (j) $\text{Cd } 3d$, (k) $\text{Cl } 2p$, (l) $\text{Mn } 2p$ 。

Fig. 1 (a) Schematic crystal structure diagram of $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$. (b) XRD patterns of $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ ($x = 0\%, 3\%, 5\%, 7\%, 10\%, 15\%$), and the cyan lines stands for the standard XRD pattern of hexagonal CsCdCl_3 (PDF No. 70-1615). The right figure shows the enlarged diffraction patterns of (110) plane. SEM images of $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$: (c) $x = 0\%$, (d) $x = 3\%$, (e) $x = 5\%$, (f) $x = 7\%$, (g) $x = 10\%$, (h) $x = 15\%$. High-resolution XPS spectra of $\text{Cs } 3d$ (i), $\text{Cd } 3d$ (j), $\text{Cl } 2p$ (k), $\text{Mn } 2p$ (l) of CsCdCl_3 (up) and $\text{CsCdCl}_3:10\%\text{Mn}$ (down).

光谱,所有样品均在 240 nm 左右存在一个宽的吸收峰,属于电荷转移带^[21]。随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,该吸收峰逐渐红移,这是由于 Mn^{2+} 离子取代了 Cd^{2+} 离子,在禁带中引入了中间能级使带隙变小所致。 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 微晶在 300 ~ 500 nm 之间的吸收随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加明显增强,且在 330 nm 处和 360 nm 处各出现了一个新的吸收峰,420 nm 左右出现两个新的峰,460 nm 处出现一个新的峰,吸收强度也随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加而增强。这些新出现的窄峰均是来自 Mn^{2+} 离子的 d-d 跃迁吸收^[24]。由于 Mn^{2+} 的实际掺杂浓度较小 (< 8.3%) 以及 Mn^{2+} 离子对光的吸收弱于基质的 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ 电荷转移跃迁吸收,故 Mn^{2+} 离子在该范围内的吸收峰不是十分明显。如图 2(b) 所示,随着 Mn^{2+} 的增加,样品的紫外吸收边缘都位于 500 nm 以下,归因于 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁,与所报道的一致^[17]。

在 254 nm 紫外光激发下,未掺杂样品的发射峰位于 500 ~ 750 nm 范围内,峰值在 570 nm 处,半

峰宽为 97 nm, Stokes 位移为 316 nm,属于典型的 STEs 发射。 Mn^{2+} 掺杂后不仅将发射波长红移至 598 nm 左右,半峰宽减小至 75 nm,而且大幅提高了荧光发射强度(图 2(c) 和 S2)。 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 样品在 500 ~ 750 nm 范围内的宽谱发射峰可拟合为 585 nm (2.43 eV) 和 614 nm (2.31 eV) 两个峰(图 2(d))。第一个峰的中心波长接近未掺杂样品中 STEs 发射的中心波长,而第二个长波长的峰来自 Mn^{2+} 离子的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ 跃迁^[18]。此外,荧光强度高度依赖于 Mn^{2+} 离子的掺杂浓度,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,发光强度呈现先增后减的趋势,与文献报道的一致^[18]。PLQYs 也呈现同样的变化趋势,其中 5% Mn^{2+} 掺杂的发光最强,发射出明亮的橙黄光,PLQY 高达 99.1%,是未掺杂样品的 4.2 倍 (23.7%) (图 2(e) 和图 S3)。根据 Dexter 理论,当激活剂之间的距离小于 0.5 nm 时,激活剂之间存在交换相互作用。在 CsCdCl_3 晶格中,当 Mn^{2+} 掺杂浓度较低时 Mn^{2+} 离子之间的距离比较

远,避免了 Mn-Mn 之间的交换作用,因此具有较高的 PLQY;当 Mn^{2+} 浓度增加至 5% 以后会形成 Mn-Mn 耦合对,造成 Mn^{2+} 离子之间非辐射能量转移损失从而降低 PLQY。因此,最佳 Mn^{2+} 离子的投料比例确定为 5%。为了使所制备的材料与蓝光芯片适配,我们进一步研究了 420 nm 蓝光激发下的发射光谱。如图 S4 所示,随着 Mn^{2+} 含量增加,荧光强度逐渐增强,直到掺杂浓度为 10% 时强度达到最大,发射峰位于 604 nm;继续增加掺杂浓度导致强度下降,这是由于 Mn^{2+} 浓度过高产生了浓度猝灭效应。

图 2(f) 是通过监测 $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ 荧光粉在 598 nm 处的发射测得的激发光谱。 Mn^{2+} 掺杂前后

的样品在 250 ~ 325 nm 之间的激发峰形状大致相同,证明存在 CsCdCl_3 到 Mn^{2+} 离子的能量传递过程。该范围内的紫外吸收强度随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加呈现明显增强的趋势,并且吸收范围出现宽化,这归因于 $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 荷移跃迁吸收^[10]。另外,对于 Mn^{2+} 掺杂的样品,在 360, 370, 420, 440 nm 处出现了 4 个新的激发峰,分别属于 d-d 型 Mn^{2+} 从基态 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 到激发态 ${}^4\text{E}_g({}^4\text{D})$ 、 ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D})$ 、 ${}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ 、 ${}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$ 、 ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$ 的跃迁。该结果说明 Mn^{2+} 掺杂不仅提高了 CsCdCl_3 微米晶在深紫外区域的吸收强度,而且成功地增加了荧光粉对 350 nm 以上紫外光和蓝光的吸收,使其与商用紫外甚至蓝光芯片更匹配。

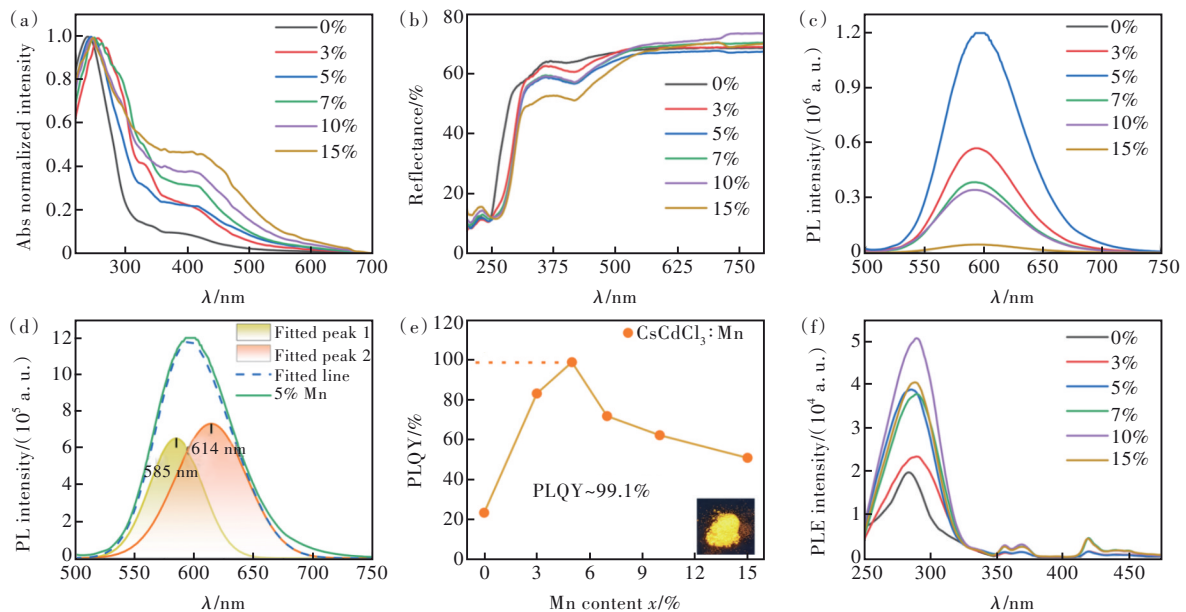


图 2 $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ 的 UV-Vis 吸收光谱(a)、漫反射光谱(b)、发射光谱(c)(激发波长为 254 nm);(d) $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ 发射光谱的峰位拟合结果;(e) PLQYs 随 Mn^{2+} 掺杂浓度 $x\%$ 的变化趋势,插图为 $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ 在 254 nm 紫外灯照射下的数码照片;(f) 598 nm 监测波长下的激发光谱。

Fig.2 Optical properties of $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ samples. (a) UV-Vis absorption spectra. (b) Diffuse reflection spectra. (c) PL spectra under 254 nm excitation. (d) Fit peaks of $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ emission spectra. (e) PLQYs values as a function of Mn^{2+} content. Insert is the image of $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ under 254 nm UV lamp. (f) PLE spectra monitored at 598 nm.

为了进一步研究 Mn^{2+} 掺杂使 CsCdCl_3 的吸收峰发生红移的原因,对未掺杂和 $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}^{2+}$ 的能带结构进行了理论计算。第一性原理计算使用密度泛函理论(DFT)和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)的广义梯度近似(GGA),在 Materials Studio 软件中计算出的能带结构和态密度(DOS)如图 3 所示。结果表明, Mn^{2+} 掺杂 CsCdCl_3 和未掺杂 CsCdCl_3 都是一种直接带隙半导体, CsCdCl_3 在 Γ 点的禁带宽度为 2.452 eV,高于 $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}^{2+}$ 的禁带宽度 2.363 eV(图 3(a)、(b))。这说明 Mn^{2+} 部分取代

Cd^{2+} 后缩小了 CsCdCl_3 的带隙,将造成吸收峰红移,与实验结果吻合。 CsCdCl_3 的 DOS 曲线如图 3(c) 所示,价带最大值(VBM)主要由 Cl 的 p 轨道和 Cd 的 d 轨道组成,导带最小值(CBM)主要由 Cd 的 s 轨道和 Cl 的 p 轨道组成。从 $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}^{2+}$ 的 DOS 曲线(图 3(d)) 可以看出,VBM 主要由 Mn 的 d 轨道和 Cl 的 p 轨道贡献,CBM 主要由 Mn 的 s 轨道和 Cl 的 p 轨道贡献。 Cs^+ 对价带和导带几乎没有贡献。 Mn^{2+} 掺杂后的 DOS 在价带出现一个新峰,由 Mn 的 3d 轨道贡献,但 Mn^{2+} 掺杂对导带的影响很小。

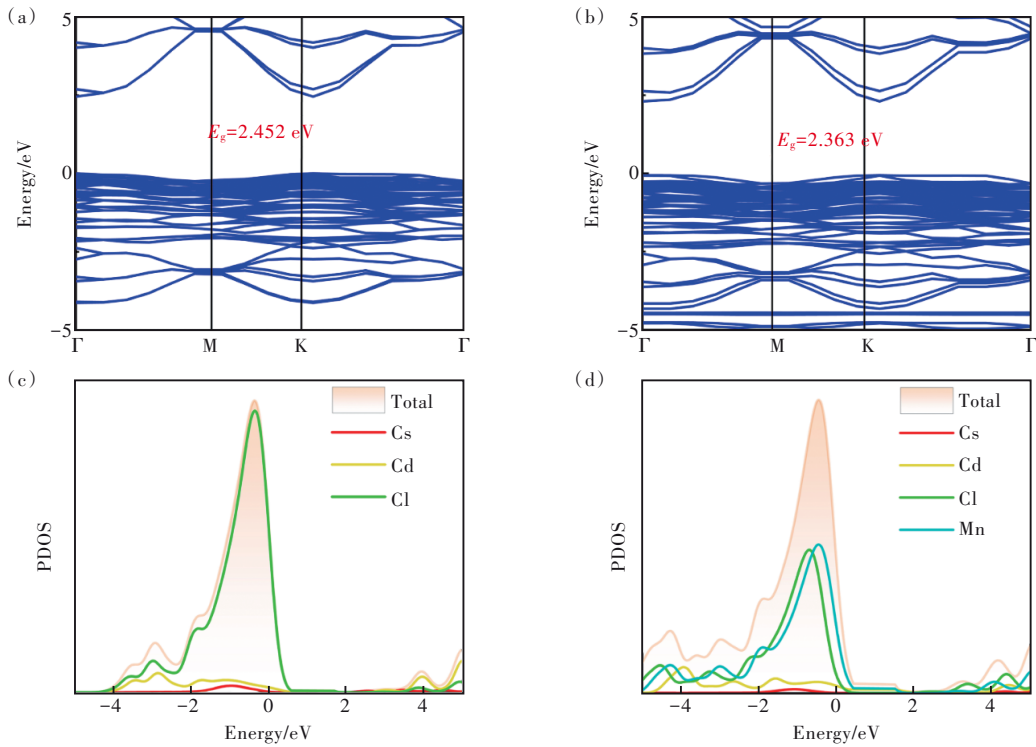


图 3 (a) 计算的 CsCdCl_3 的能带结构; (b) 计算的 $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ 的能带结构; (c) CsCdCl_3 的态密度; (d) $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$ 的态密度。

Fig. 3 (a) Calculated energy band structure diagram of CsCdCl_3 . (b) Calculated energy band structure diagram of $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$. (c) Density of state diagram of CsCdCl_3 . (d) Density of state diagram of $\text{CsCdCl}_3:5\% \text{Mn}$.

3.3 发光机理

为了进一步研究 Mn^{2+} 掺杂 CsCdCl_3 的发光机理, 我们测试了不同浓度 Mn^{2+} 掺杂 CsCdCl_3 微米晶的荧光寿命衰减曲线。如图 4(a) 和表 S2 所示, 双指数函数拟合结果显示未掺杂 CsCdCl_3 微米晶的平均发光寿命为 $20 \mu\text{s}$, 符合 STEs 发光的重要特征。随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加, 短寿命 τ_1 总体上呈现逐渐减小、其所占比例逐渐增加的趋势, 而长寿命 τ_2 的大小和比例均相应地减小,

可能是由于越来越多的 Mn^{2+} 占据了 Cd_2 的位置, 形成 Mn-Mn 对或簇。二聚体的形成一方面会导致晶格畸变从而增加 STEs 的发射几率, 另一方面会造成浓度猝灭而降低 Mn^{2+} 的发光寿命, 这说明微秒级寿命 τ_1 可能对应 STEs 辐射复合, 毫秒级寿命 τ_2 对应 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁^[21]。当掺杂量为 5% 时, STEs (46%) 发射和 Mn^{2+} 的 d-d 跃迁 (54%) 所占比例最接近, 与图 2(d) 的结果一致, 此时的发光效率达到最高。上述结果表明, 低掺杂浓

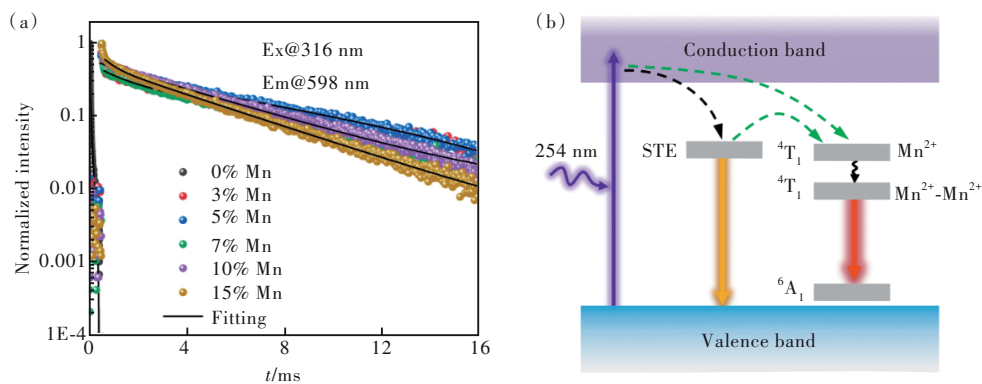


图 4 (a) $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ 的 PL 衰减曲线, 激发波长为 316 nm, 发射波长为 598 nm; (b) $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ 的发光机理。

Fig. 4 (a) PL decay curves of $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$ monitored at 598 nm, excited under 316 nm. (b) Luminescence mechanism diagram of $\text{CsCdCl}_3:x\% \text{Mn}$.

度的 Mn^{2+} 离子很可能占据孤立的八面体中心 Cd_1 的位置, Mn-Mn 之间的距离大于 0.5 nm, 无相互作用; 当掺杂浓度增加时, 越来越多的 Mn^{2+} 占据 Cd_2 的位置, 形成 Mn-Mn 二聚体, Mn^{2+} 离子之间的能量传递概率增加从而导致寿命衰减, 发生浓度猝灭。 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 的发光存在两种电子跃迁过程。如图 4(b) 所示, 在 254 nm 紫外光激发下, 价带电子获得能量跃迁至导带形成自由激子, 然后分别向 STE 能级和 Mn 离子的 ${}^4\text{T}_1$ 能级发生能量转移。由于 STE 与 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 在能量上接近, 因此 STEs 可将能量有效地传递给 Mn^{2+} 离子^[18], 进而实现 STEs 发射和 Mn^{2+} 离子的 d-d 跃迁 (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$)。

3.4 稳定性分析

稳定性是评估材料能否获得实际应用的重要条件。我们对发光效率最高的样品 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 分别进行了空气、热、水稳定性研究。图 5(a) 为 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 微米晶样品在空气中存放

4 个月前后的 XRD 谱, 其物相未发生明显变化, 说明该材料具有优异的空气稳定性。热重(TG)曲线显示 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 荧光粉在 24 ~ 1 000 °C 之间有两段失重过程(图 5(b))。第一次失重发生在 24 ~ 600 °C 范围内, 失重率为 1.0%, 这个轻微的失重过程可归因于样品表面的水分挥发, 这主要是因为样品存放在自然环境中难免吸收一些水分子。第二次失重发生在 600 ~ 1 000 °C 范围内, 这个严重的失重(96.5%)是由于晶体结构的热分解所致。热稳定性实验说明所制备的微米晶荧光粉的耐热能力高达 600 °C。金属卤化物钙钛矿是离子型材料, 对环境中的湿气极度敏感, 但 CsCdCl_3 晶体具有共价性质, 使其成为一种耐湿性钙钛矿。为了验证 CsCdCl_3 的耐湿性, 我们将 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 粉末直接浸泡在去离子水中, 在 254 nm 紫外灯持续照射下拍摄不同时刻的照片。如图 5(c) 所示, 该样品在水中连续浸泡 18 h 后依然保持着比较明亮的橙黄色, 表明该材料的抗水性较

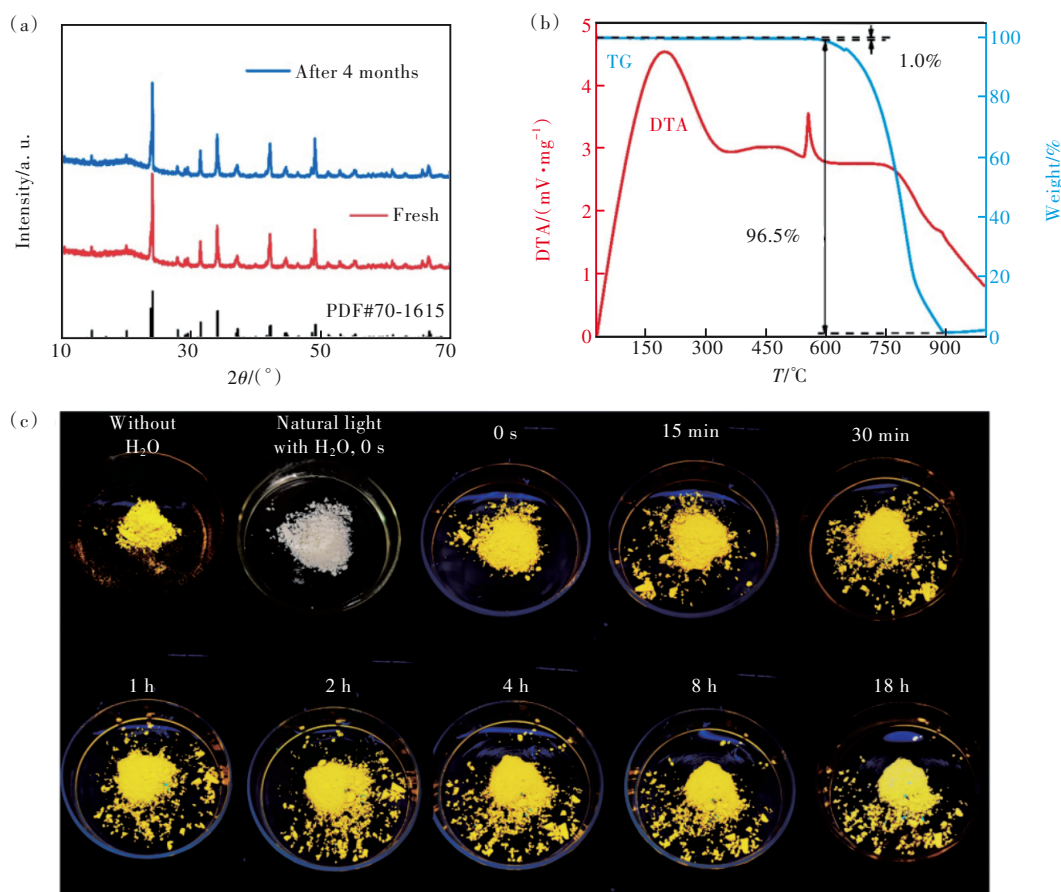


图 5 (a) $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 样品在空气中存放 4 个月前后的 XRD 谱; (b) $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 的 TG-DTA 测试曲线; (c) 在 254 nm 紫外灯持续照射下 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 荧光粉浸入去离子水中不同时刻的数码照片。

Fig.5 (a) XRD patterns of $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ before and after 4 months in air. (b) TG-DTA curve of $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$. (c) Images of $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ phosphor immersed in deionized water at different time intervals under a 254 nm UV lamp.

好,可能与Cd—Cl键具有共价特征有关^[5]。可见, Mn^{2+} 掺杂 CsCdCl_3 荧光粉具有比较优良的空气、热、水稳定性,在固态照明领域具有潜在的应用前景。

3.5 在LED上的应用

为了探究 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 荧光粉在LED上的应用前景,我们封装了三种不同的LED器件。如图6(a)所示,将 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 粉末和商用265 nm LED芯片进行封装得到的LED-1器件发出明亮的橙黄光,CCT为1 497 K,CRI为41。这种低色温的黄光LED在病房照明以及皮肤病治疗领域有巨大的潜力。图6(b)是将蓝色荧光粉BAM:Eu、绿色荧光粉BSSO:Eu和橙黄色荧光粉 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 混合后涂覆在265 nm LED芯片上得到的LED-2器件的发射光谱,在60 mA工作电流驱动下发出明亮的白光,CCT为4 371 K,CRI高达91。如前文所述, Mn^{2+} 掺杂将 CsCdCl_3 的激发光波长从深紫外拓展至

蓝光波段,为此,我们还制备了LED-3器件。如图6(c)所示,采用420 nm LED芯片、BSSO:Eu和 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 封装的LED-3器件发出暖白光,CCT为3 412 K,CRI为83。图S5中LED-1、LED-2和LED-3的色度坐标(CIE)分别为(0.59, 0.40)、(0.36, 0.35)、(0.40, 0.36)。此外,在不同工作电流驱动下,三种LED的发射光谱的形状和位置没有发生改变(图S6),证实了用 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ 制备的LED器件具有良好的颜色稳定性。为了研究 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ 封装成LED后的稳定性,我们模拟了LED工作环境下的荧光粉稳定性(图S7)。在80 °C下加热10 h以及在6 W的254 nm紫外灯照射下保持10 h后,LED依然能发射出明亮的橙黄光,且XRD衍射峰也未发生明显的变化。因此,可以推测采用该荧光粉封装的LED器件同样具有良好的稳定性。上述结果表明 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ 将在固态照明中具有重要的应用价值。

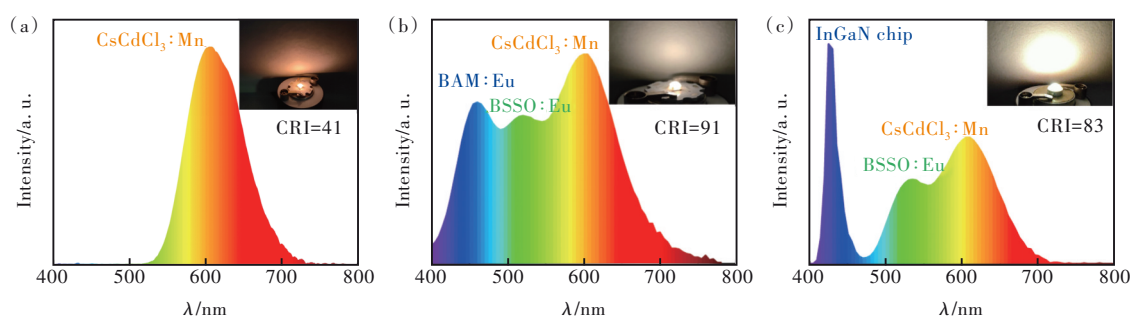


图6 (a)由265 nm LED芯片和 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 封装的LED-1在40 mA电流驱动下的PL光谱;(b)由265 nm LED芯片、BAM:Eu、BSSO:Eu、 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 封装的LED-2在60 mA电流驱动下的PL光谱;(c)由420 nm LED芯片、BSSO:Eu、 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 封装的LED-3在20 mA电流驱动下的PL光谱。插图为相应的LED通电后的实物图。

Fig.6 (a) PL spectrum of LED-1 fabricated with 265 nm LED chip and $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$, driven by an operating current of 40 mA. (b) PL spectrum of LED-2 fabricated with 265 nm LED chip, BAM:Eu, BSSO:Eu and $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$, driven by an operating current of 60 mA. (c) PL spectrum of LED-3 fabricated with 420 nm LED chip, BSSO:Eu and $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$, driven by an operating current of 20 mA. The inserts are the corresponding photos of LED devices in operation, respectively.

4 结 论

本文采用简便的室温溶液法成功制备了 Mn^{2+} 掺杂六方相 $\text{CsCdCl}_3:x\%\text{Mn}$ 微米晶荧光粉。在紫外光激发下, $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 呈现出最明亮的橙黄光发射,峰值位于598 nm处,半峰宽为75 nm,PLQY高达99.1%,发光通道来自STEs发射和 Mn^{2+} 离子的d-d跃迁。这一优异的发光性能归因于高效的 $\text{CsCdCl}_3 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递以及独特的3D晶体结构阻断了 Mn^{2+} 离子之间的能量

转移损失。此外, $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 还具有优异的空气、热、水稳定性。我们进一步展示了 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}$ 微米晶在黄光LED和白光LED器件上的应用,均表现出比较优异的显色指数和良好的稳定性,在固态照明领域具有很大的发展潜力。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230125>。

参 考 文 献:

- [1] HAN T H, JANG K Y, DONG Y T, *et al.* A roadmap for the commercialization of perovskite light emitters [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2022, 7(10): 757-777.
- [2] JIANG Y Z, SUN C J, XU J, *et al.* Synthesis-on-substrate of quantum dot solids [J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679-684.
- [3] LI H F, LIU X Q, ZHOU D L, *et al.* Realization of 1.54 μm light-emitting diodes based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CsPbCl_3 films [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(25): 2300118.
- [4] 沈亚龙, 韩博宁, 靳梓诺, 等. 室温合成具有超纯绿光发射的准二维 CsPbBr_3 钙钛矿纳米片 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 508-517.
SHEN Y L, HAN B N, JIN Z N, *et al.* Room-temperature synthesis of quasi-2D CsPbBr_3 nanoplatelets with ultrapure green light emissions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 508-517. (in Chinese)
- [5] DEMIRBILEK R, BOZDOĞAN A Ç, ÇALIŞKAN M, *et al.* Electronic energy levels of CsCdCl_3 [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(9): 1853-1856.
- [6] ZHANG Y, ZHOU L, LI D, *et al.* Realizing efficient emission in three-dimensional CsCdCl_3 single crystals by introducing separated emitting centers [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(44): 17902-17910.
- [7] DEMIRBILEK R, FEILE R, BOZDOĞAN A Ç. Temperature dependent Raman spectra of CsCdBr_3 and CsCdCl_3 crystals [J]. *J. Lumin.*, 2015, 161: 174-179.
- [8] HOSSAIN K, RABU R A, KHANOM M S, *et al.* First-principles calculations to investigate effect of X^+ cations variation on structural, mechanical, electronic and optical properties of the XCdCl_3 chloroperovskites [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2023, 289: 116228.
- [9] LIU Y Q, ZHANG X Z, WANG X J, *et al.* Ultralong afterglow and unity quantum yield from a transparent $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ crystal [J]. *Aggregate*, 2023, DOI: 10.1002/agt2.334.
- [10] JIA W Y, WEI Q L, YAO S F, *et al.* Magnetic coupling for highly efficient and tunable emission in $\text{CsCdX}_3:\text{Mn}$ perovskites [J]. *J. Lumin.*, 2023, 257: 119657.
- [11] ZHANG F, CHEN X, QI X F, *et al.* Regulating the singlet and triplet emission of Sb^{3+} ions to achieve single-component white-light emitter with record high color-rendering index and stability [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(12): 5046-5054.
- [12] ZENG M, LOCARDI F, MARA D, *et al.* Switching on near-infrared light in lanthanide-doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 8118-8125.
- [13] ZHANG G Y, WANG D Y, LOU B B, *et al.* Efficient broadband near-infrared emission from lead-free halide double perovskite single crystal [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202207454.
- [14] ZHANG W, ZHENG W, LI L Y, *et al.* Dual-band-tunable white-light emission from $\text{Bi}^{3+}/\text{Te}^{4+}$ emitters in perovskite-derivative Cs_2SnCl_6 microcrystals [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, 61(9): e202116085.
- [15] 黄大誉, 连洪洲, 林君. 包含 Mn^{2+} 离子的钙钛矿材料: 合成、发光性质与应用 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 413-436.
HUANG D Y, LIAN H Z, LIN J. Perovskites containing Mn^{2+} : synthesis, luminescent properties and applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 413-436. (in Chinese)
- [16] SU B B, ZHOU G J, HUANG J L, *et al.* Mn^{2+} -doped metal halide perovskites: structure, photoluminescence, and application [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1): 2000334.
- [17] HUANG Y X, PAN Y X, GUO S T, *et al.* Large spectral shift of Mn^{2+} emission due to the shrinkage of the crystalline host lattice of the hexagonal CsCdCl_3 crystals and phase transition [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(21): 8356-8365.
- [18] HE S S, QIANG Q P, LANG T C, *et al.* Highly stable orange-red long-persistent luminescent $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ perovskite crystal [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, 61(48): e202208937.
- [19] GU G Z, GU G X, WANG B F, *et al.* Cyan-rich sunlight-like spectra from Mn^{2+} -doped $\text{CsCd}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskites with dual tunable emissions and high stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(21): 6989-6998.
- [20] TANG Z, LIU R Z, CHEN J S, *et al.* Highly efficient and ultralong afterglow emission with anti-thermal quenching from $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}$ perovskite single crystals [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, 61(51): e202210975.
- [21] HAN J H, SAMANTA T, PARK Y M, *et al.* Effect of self-trapped excitons in the optical properties of manganese-alloyed

- hexagonal-phased metal halide perovskite [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450: 138325.
- [22] BENSEKRANE M, GOLTZENÉ A, MEYER B, *et al.* Preferential ion location and structural stability in CsCdCl_3 [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1985, 46(4): 481-486.
- [23] ZHOU X Q, HAN K, WANG Y X, *et al.* Energy-trapping management in X-ray storage phosphors for flexible 3D imaging [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(16): e2212022.
- [24] BAHMANI JALALI H, PIANETTI A, ZITO J, *et al.* Cesium manganese bromide nanocrystal sensitizers for broadband Vis-to-NIR downshifting [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(5): 1850-1858.



王瑞(1996-),女,河南新乡人,硕士研究生,2021年于郑州航空工业管理学院获得学士学位,主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 1908063859@qq.com



李岳彬(1983-),男,湖北黄冈人,博士,教授,博士生导师,2011年于华中科技大学获得博士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: ybli@hubu.edu.cn



曾敏(1990-),女,湖北荆州人,博士,副教授,硕士生导师,2020年于根特大学获得博士学位,主要从事无机发光材料的研究。

E-mail: min.zeng@hubu.edu.cn