

文章编号: 1000-7032(2024)10-1667-09

Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺ 荧光粉制备及发光性能

李忠辉¹, 蒋小康¹, 王佳旭¹, 赵 炎¹, 周恒为^{1*}, 郭 海^{2*}

(1. 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, 新疆 伊宁 835000;

2. 浙江师范大学 物理系, 浙江 金华 321004)

摘要: 无铅双钙钛矿材料具有高效、稳定的自陷激子发射, 在下一代固态照明中显示出巨大的潜力。本文采用微波固相法制备出系列新型的 Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺ 蓝色荧光粉。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光光谱仪对所制备样品的结晶性、微观形貌和发光性能进行了表征和分析。结果表明, 所制备的双钙钛矿型 Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺ 样品属于立方晶系, 空间群 *Fm3m*, 大小为 10 μm 的不规则颗粒。在 336 nm 激发光下, 荧光粉在 460 nm 处发射出极强的蓝光, 且不同 Sb³⁺ 离子掺杂浓度的样品色坐标均在蓝光区域。当 Sb³⁺ 离子掺杂浓度超过 0.015 时, 发生浓度猝灭, 归因于电偶极-电偶极相互作用。此外, Cs₂NaGd_{0.985}Cl₆:0.015Sb³⁺ 样品具有较佳的热稳定性, 当温度升高至 423 K 时, 发光积分强度仍为 323 K 时的 72.6%。基于上述研究结果, Sb³⁺ 离子激活 Cs₂NaGdCl₆ 蓝色荧光粉在发光二极管领域具有潜在的应用价值。

关键词: 微波固相法; Sb³⁺ 离子; Cs₂NaGdCl₆; 蓝色荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240172

Preparation and Luminescence of Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺ Phosphors

LI Zhonghui¹, JIANG Xiaokang¹, WANG Jiayu¹, ZHAO Yan¹, ZHOU Hengwei^{1*}, GUO Hai^{2*}

(1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics,

College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China;

2. Department of Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhu33221@163.com; ghh@zjnu.cn

Abstract: Lead-free double perovskite materials exhibiting efficient and stable self-trapped exciton emissions hold significant promise for the advancement of next-generation solid-state lighting technologies. Novel blue-emitting phosphors (Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺) were synthesized through a microwave-assisted solid-phase technique. The samples were subjected to an analysis of their crystallinity, microscopic morphology, and luminescent properties through X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, and fluorescence spectrometer. The results reveal that the synthesized double perovskite Cs₂NaGdCl₆:Sb³⁺ phosphors crystallize in the cubic space group *Fm3m* and comprise irregular particles with sizes in the tens of microns range. When excited by 336 nm light, phosphors show remarkably intense blue light emission at 460 nm, the color coordinates of samples with varying Sb³⁺ ion doping concentrations reside within the range of blue light. When doping concentration of Sb³⁺ ions exceeds 0.015, concentration quenching occurs due to the electric dipole-dipole interaction. Furthermore, the Cs₂NaGd_{0.985}Cl₆:0.015Sb³⁺ sample exhibits excellent thermal stability. Its integrated luminescence intensity remains at 72.6% when temperature increases to 423 K from 323 K. The research findings suggest that Sb³⁺ ions activated Cs₂NaGdCl₆ blue-emitting phosphors hold promise for applications in light-emitting diodes.

Key words: microwave solid-phase method; Sb³⁺ ions; Cs₂NaGdCl₆; blue phosphors

收稿日期: 2024-07-18; 修订日期: 2024-08-05

基金项目: 新疆凝聚态相变与微结构实验室开放课题(XJDX0912Z2405)

Supported by the Open Project from the Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics(XJDX0912Z2405)

1 引 言

钙钛矿材料作为一种新型的光电功能材料引起了研究者的广泛关注。钙钛矿材料由于具有独特的物理和光电特性,如缺陷容错性、溶液可加工性、环境稳定性、带隙可调等^[1],广泛应用于太阳能电池^[2]、发光二极管(LED)照明^[3]、光电探测器^[4]及光催化^[5]诸多领域。无机钙钛矿材料最初主要以含铅卤化物 CsPbX_3 ($X=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) 为研究对象,但是铅原子的环境毒性和铅基钙钛矿材料结构的不稳定性严重限制了其大规模应用^[6]。因此,开发一类结构稳定、环境友好以及光电性能优异的全无机无铅卤化物钙钛矿材料是一项非常重要且有价值的研究工作^[7]。

为了解决含铅卤化物的环境毒性,研究者们提出将 2 个 Pb^{2+} 离子用一个一价金属离子 B^I 和一个三价金属离子 B^III 进行同位替代,形成一种丰富的四元卤化物结构,即 $A_2B^I B^III X_6$ 双钙钛矿材料。其中 A 位是有机或无机阳离子; B^I 位是一价金属阳离子,例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 等; B^III 位为三价金属阳离子,如 Ln^{3+} (稀土离子)、 Bi^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Ga^{3+} 等; X 位选用 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素负离子^[8-9]。但是,目前所报道的金属卤化物由于固有的直接带隙或间接带隙的光学禁戒跃迁导致光致发光量子产率(PLQY)较低^[10-12]。例如,Locardi 等^[13]用热注射法制备的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米晶体表现出微弱的白光发射,PLQY 仅为 1.6%;Naresh 等^[14]用水热法制备的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 单晶表现出微弱的蓝光发射,PLQY 仅为 8.4%。目前,改善 PLQY 常用的方式是在主晶格中引入其他金属元素来改变基质的电子结构、能级、电子跃迁和缺陷态从而调节自陷激子(STEs)的发射特性。例如,Yu 等^[15]使用水热法向 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 中加入 Ag^+ 离子可以打破 STEs 奇偶禁戒跃迁,将其 PLQY 提高到 57.63%;You 等^[16]在 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 中合理引入 Sb^{3+} 离子和 Ho^{3+} 离子,合成了具有红光发射的 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 晶体,PLQY 高达 70%;Li 等^[17]将稀土离子 (Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+}) 掺入 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 基质中,PLQY 表现优异,高达 80.1%;Wang 等^[18]通过水热法生长透明的 $\text{Cs}_2\text{NaSc}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Tb}^{3+}$ 单晶,PLQY 高达 98.2%。

目前,无铅钙钛矿三基色(蓝/绿/红)荧光粉已成功制造,但蓝色荧光粉的工作性能较低,因此迫切需要开发具有高效蓝光发射的新型半导

体材料^[19]。现在许多研究者采用无铅双钙钛矿金属卤化物(如 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$) 掺杂敏化离子 Sb^{3+} 离子使暗态的 STEs 发射转变为亮态 STEs 发射^[15,20-22],因此我们认为具有相似结构的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 也是一种高效的蓝光发光基质,并且通过掺杂敏化离子 Sb^{3+} 可以有效增强自陷激子发射。本文通过微波固相法制备出一系列 Sb^{3+} 离子掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 蓝色荧光粉,室温 PL 光谱以及变温 PL 光谱表明, Sb^{3+} 离子掺杂以后样品的发光强度显著增强,且样品具有优秀的热稳定性,热猝灭激活能约为 220.42 meV,说明 Sb^{3+} 离子掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 荧光粉是一种具有潜在应用价值的白光 LED 用蓝色荧光粉。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验采用微波固相法制备 Sb^{3+} 离子掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6$ ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030$, 摩尔分数) 荧光粉。具体过程如下:首先,按照化学计量比精确称量 2 mmol CsCl、1 mmol NaCl、 $1-x$ mmol $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 x mmol SbCl_3 ($x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030$) 实验原材料(CsCl 99.99%, NaCl 99.99%, SbCl_3 99.98%, 上海阿拉丁股份有限公司; $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%, 上海麦克林生化科技股份有限公司);然后放入玛瑙研钵中,加入 1.3 mL 无水乙醇(分析纯,天津鑫铂特化工科技有限公司)充分研磨半小时后将研磨均匀的样品压成片状,放入坩埚于微波炉中使用输出功率 800 W 的火力加热半小时,自然冷却后取出样品充分研磨半小时并做好标记。为确保充分反应,上述实验流程重复 3 遍,最终获得 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉。

2.2 样品表征

采用布鲁克公司 D8 ADVANCE A25 型 X 射线粉末衍射仪测量得到样品的 X 射线衍射(XRD)图;采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 能谱仪测得样品的 X 射线光电子能谱(XPS)图;使用日立公司 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌检测;通过堀场公司 FlouroMax+ 荧光光谱仪进行稳态光谱检测;使用东方科捷液氮恒温器进行变温光谱测试,采用爱丁堡公司 FLS980 型荧光光谱仪进行瞬态光谱测试。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

采用微波固相法合成了双钙钛矿结构的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 材料, 其具有典型的三维立方结构, 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群^[23]。如图 1(a) 所示, $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 为每个 Na^+ 离子与 6 个 Cl^- 离子结合形成 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 正八面体和每个 Gd^{3+} 与 6 个 Cl^- 离子结合形成 $[\text{GdCl}_6]^{3-}$ 正八面体。这些八面体通过共同的顶点相互连接, 间隙被 Cs^+ 离子占据, 形成三维双钙钛矿结构^[24]。图 1(b) 所示为 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉样品的 XRD 图谱。其衍射峰的位置和峰形与模

拟出来的 XRD 图谱保持一致, 且不同浓度的 Sb^{3+} 离子掺杂对样品的物相结构基本没有影响。通常, 只要基质阳离子与掺杂离子之间的半径差 (D_r) 不高于 30%, 则说明离子取代是可以发生的。半径差计算公式如下^[25]:

$$D_r = \left| \frac{R_m - R_d}{R_m} \right| \times 100\%, \quad (1)$$

其中 R_m 为基质阳离子的半径, R_d 为掺杂离子的半径。在 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 基质中, Gd^{3+} 离子半径为 0.093 8 nm, 而 Sb^{3+} 离子半径为 0.076 nm。 Gd^{3+} 离子和 Sb^{3+} 离子的 D_r 为 18.98%, 所以理论上 Gd^{3+} 离子的位置可以被 Sb^{3+} 离子取代。

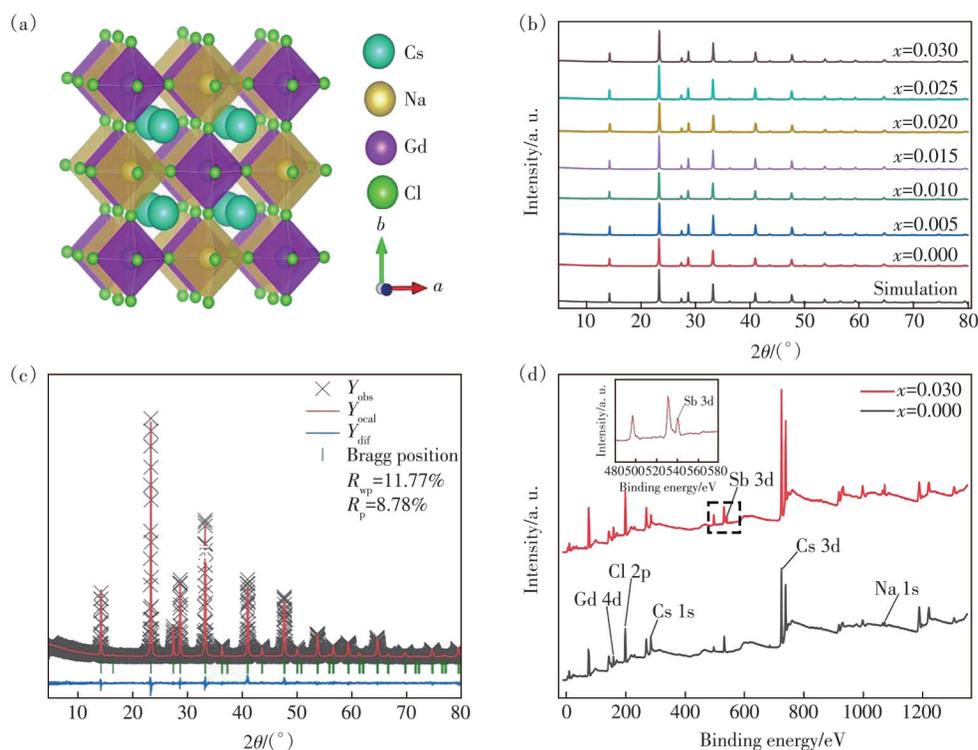


图 1 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 的晶体结构; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 衍射图谱; (c) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 精修图谱; (d) $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.97}\text{Cl}_6:0.03\text{Sb}^{3+}$ 的 XPS 图谱

Fig.1 (a) Crystal structure of the $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$. (b) XRD of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ phosphors. (c) XRD refinement of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ phosphors. (d) XPS spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.97}\text{Cl}_6:0.03\text{Sb}^{3+}$

基于数据库中 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 的晶体结构数据, 通过 GSAS I 软件对样品 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 进行 XRD 结构精修。结果如图 1(c) 所示, 所制备的样品为立方晶系双钙钛矿结构, 晶格参数 $a=1.078\ 961\ 3\ \text{nm}$, $b=1.078\ 961\ 3\ \text{nm}$, $c=1.078\ 961\ 3\ \text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1.256\ 073\ \text{nm}^3$ 。其中全谱因子 $R_p=8.78\%$, 加权全谱因子 $R_{wp}=11.77\%$, 表明 XRD 精修结果可信。为了确定所合成材料的元素组成, 通过 XPS 研究其表面化学环境。如图 1(d) 所

示, 两种样品均含有 Cs、Na、Gd、Cl 相关元素的特征峰, 掺杂 3% Sb^{3+} 离子的样品在 540.1 eV 的峰归属于 Sb^{3+} 离子的 3d 轨道, 表明 Sb^{3+} 离子已成功掺杂。

3.2 微观形貌分析

图 2 为 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 样品的 SEM 照片。照片显示样品是平均直径为 10 μm 左右的不规则颗粒, 有轻微的团聚。掺杂 Sb^{3+} 离子前后, 样品颗粒大小基本一致, 形状和分

布也没有明显变化,说明 Sb^{3+} 离子掺杂对样品的微观形貌没有明显的影响。

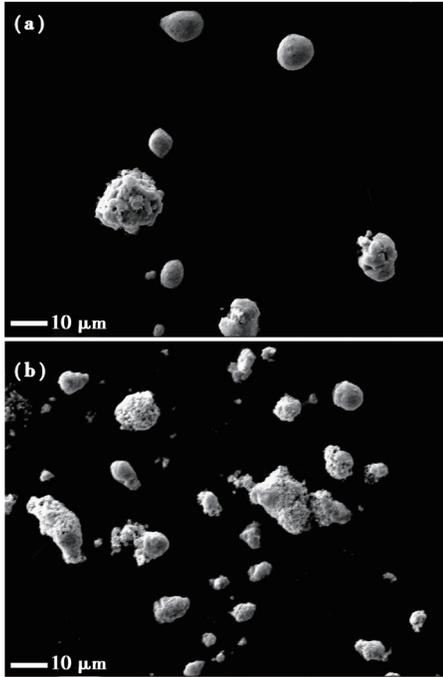


图2 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ (a) 和 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ (b) 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ (a) and $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ (b)

3.3 光致发光光谱分析

图 3(a) 为室温下 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱。当监测波长为 460 nm 时,没有掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 荧光粉在 230~400 nm 表现出极弱的激发峰。掺杂 Sb^{3+} 离子后并没有观察到新的激发峰,且激发峰的位置没有发生变化,但是激发峰的相对强度却大幅提高。其中 267 nm 和 278 nm 的低能吸收峰增加归因于自旋允许的 $^1\text{S}_0-^1\text{P}_1$ 跃迁和宇称禁止的 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_2$ 跃迁,318 nm 和 336 nm 处有两个较强的高能吸收峰增强归因于 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_1$ 跃迁,由于晶格振动和空 T_{1u} 激发态轨道之间的耦合以及激发态的 Jahn-Teller 畸变,导致跃迁分为两个峰^[21];这些跃迁的强度随着 Sb^{3+} 含量的增加而增加,证实了它们被掺杂离子吸收。从图 3(a) 中的插图可以明显地看出,随着掺杂 Sb^{3+} 离子浓度的增加,激发峰的强度先大幅度提高然后降低, Sb^{3+} 离子的最佳浓度为 0.015。

图 3(b) 为室温下 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱。当激发波长为 336 nm 时,未掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 荧光粉呈现极弱的蓝光发射,这属于 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 基质 STEs 发射;掺杂 Sb^{3+} 离子后,样品呈

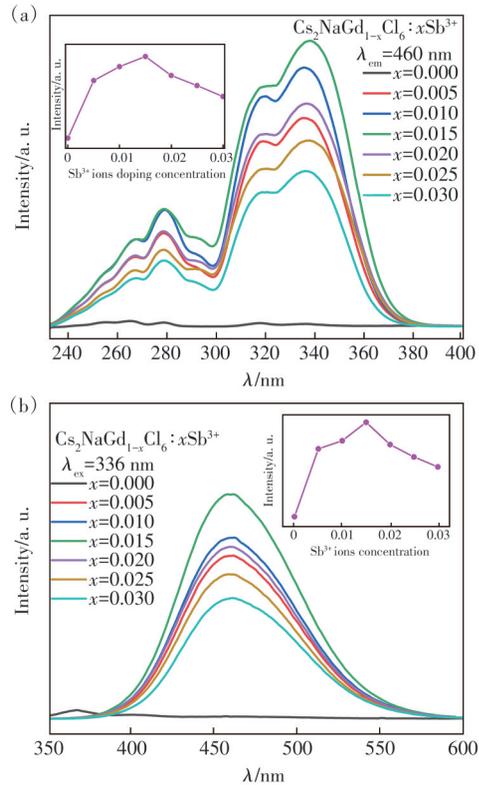


图3 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.3 Excitation (a) and Emission (b) spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ phosphors

现一个很强的蓝光发射宽峰,中心波长为 460 nm。与其他掺杂 Sb^{3+} 离子的双钙钛矿卤化物一样,这种蓝色发射是由于激子-晶格的相互作用发生 Jahn-Teller 晶格畸变,进而使得暗态 STEs 转变为亮态 STEs,打破了宇称禁戒跃迁,亮态 STEs 的辐射跃迁产生明亮的蓝光发射^[20]。随着 Sb^{3+} 离子掺杂浓度增加,发射峰的位置和形状保持不变,发光强度逐渐增强,当掺杂浓度为 0.015 时发光最强。当 Sb^{3+} 离子掺杂浓度继续增加时发射强度反而降低,说明发生了浓度猝灭。为了确定 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 基质中 Sb^{3+} 离子的浓度猝灭类型,根据 Blasse 理论,利用临界距 R_c 确定浓度猝灭效应中的能量传递机制。当 $R_c < 0.5$ nm 时,交换相互作用占主导;当 $R_c > 0.5$ nm 时,电多极相互作用占主导。计算临界距离的公式如下^[26]:

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

其中, V 为基质材料的晶胞体积, X_c 为临界猝灭浓度, Z 为晶胞中的阳离子数目。其中基质晶胞体积 $V = 1.256073$ nm³, 临界猝灭浓度 $X_c = 0.015$, $Z = 4$ 。

代入公式(2)可得 R_c 为 3.419 4 nm。计算结果说明电多极相互作用在浓度猝灭中起到主导作用,电多极相互作用又分为电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用,分别对应的电多极指数 θ 为 6, 8 和 10。由 Dexter 理论可知,样品的发光强度 I 与掺杂离子浓度 x 存在如下关系^[27]:

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta x^{\theta/3}}, \quad (3)$$

对于相同的基质材料, β 和 K 为确定的常数, θ 为电多极指数,对公式(3)两端取对数得^[26]:

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = \lg\left(\frac{K}{\beta}\right) - \frac{\theta}{3} \lg x, \quad (4)$$

其中 I 为在 336 nm 激发下发射峰的积分强度。 Sb^{3+} 离子掺杂的临界浓度为 0.015, 故选取 Sb^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.015, 0.02, 0.025 和 0.03 进行拟合。结果如图 4 所示, θ 值为 5.604 51, 最接近 6。因此在 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉中 Sb^{3+} 离子的浓度猝灭类型为电偶极-电偶极相互作用。

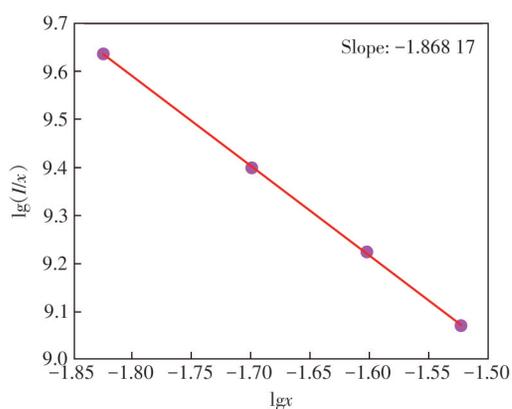


图 4 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的线性关系

Fig.4 Linear relationship between $\lg(I/x)$ and $\lg x$

为进一步确定蓝光发射来源,通过使用 316 nm、326 nm、336 nm 和 346 nm 的激发波长对样品进行发射光谱检测,使用 440 nm、450 nm 和 460 nm 的监测波长对样品进行激发光检测。如图 5 所示,发射光谱与激发光谱的中心都没有发生偏移,且激发峰与发射峰的峰形基本都没有变化,表明发射来自同一激发态。

3.4 热稳定性分析

为进一步了解自陷激子的蓝光发射,在 100~473 K 范围内,测试 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱。从图 6 可以看出,在 100~473 K 温度下仅观察到一个发射峰,表明 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉具有稳定的相结构。此外,在 100~473 K 温度区间内,随着温度的升高发射峰

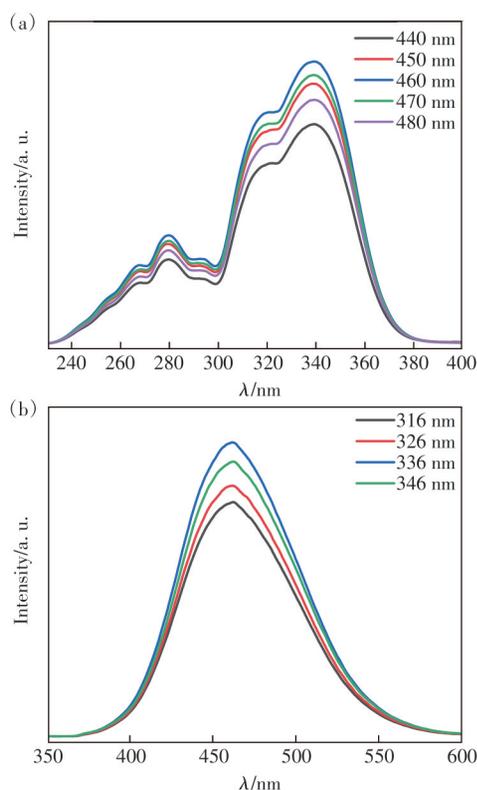


图 5 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在不同监测波长(440~480 nm)的发射光谱;(b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 在不同激发波长(316~346 nm)的发射光谱
Fig.5 (a) Excitation spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ phosphor at different monitoring wavelengths (440–480 nm). (b) Emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ phosphor at different excitation wavelengths (316–346 nm)

强度逐渐减弱,与其他发光材料类似,较低的温度会抑制非辐射跃迁,从而产生更强的发光强度。同时,发射波长对温度不敏感,随着温度的升高发射中心发生微弱的红移,可能是由于温度升高导致晶格膨胀,或带隙变化造成的,表明颜色稳定性较佳^[14]。但是,发射峰的半高宽(FWHM)随着温度的升高而增加,表明电子-声子耦合在 Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 荧光粉中起主导作用。发光强度与温度的关系可以用下式表示^[28]:

$$I = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_b/TK_b}}, \quad (5)$$

其中 I_0 为 323 K 时的发光强度, A 为常数, E_b 为热活化能, K_B 为玻尔兹曼常数。拟合结果如图 7 所示, E_b 为 220.42 meV, 远高于室温下的热激活能(26 meV), 表明形成了稳定的 STEs^[29]。在 STEs 形成过程中,其强度的一个重要影响因素是电子-声子耦合相互作用的大小,而电子-声子耦合相互作用

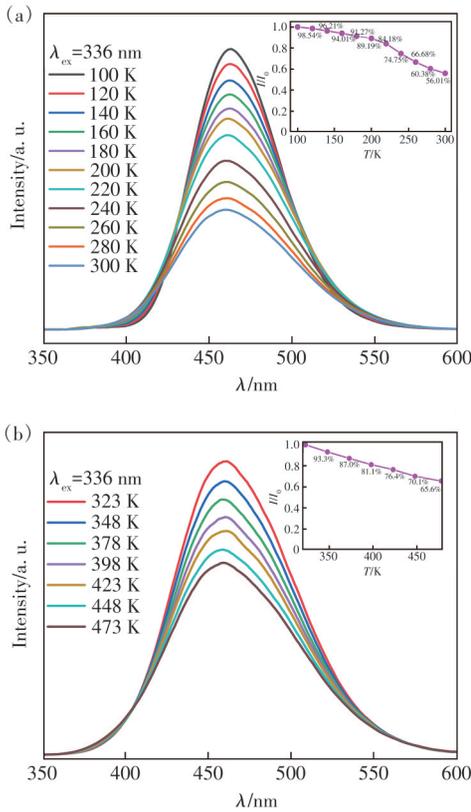


图 6 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在不同温度 (100~300 K) 下的发射光谱; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在不同温度 (323~473 K) 下的发射光谱

Fig.6 (a) Emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ phosphor at different temperatures (100–300 K). (b) Emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ phosphor at different temperatures (323–473 K)

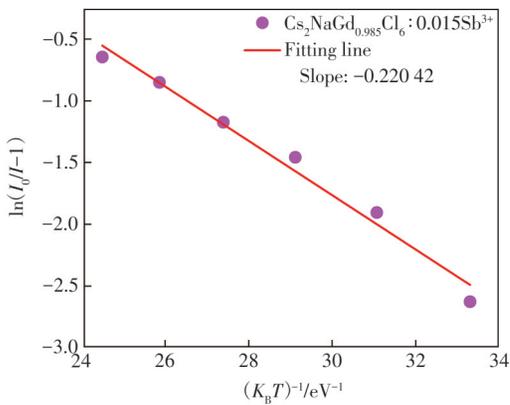


图 7 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/K_B T$ 的线性关系

Fig.7 Linear relationship between $\ln(I_0/I-1)$ and $1/K_B T$

用的大小可以通过黄-里斯因子 (S) 的大小来反映, S 的值可以通过拟合半高宽与温度的关系得出, 关系式如下^[16]:

$$W_{\text{FWHM}} = 2.36 \sqrt{S \hbar \omega \sqrt{\coth(\hbar \omega / 2K_B T)}}, \quad (6)$$

其中 W_{FWHM} 为半高宽, \hbar 为普朗克常数, ω 为声子频率, K_B 为波尔兹曼常数, T 为热力学温度。如图 8 所示, S 拟合值为 17.199, 声子能量为 38.445 meV, S 较大说明是强电子-声子耦合相互作用, 且高于大多数传统的发光材料, 表明该材料易形成自陷激子。

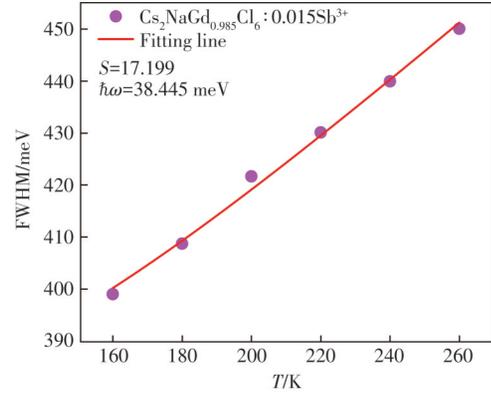


图 8 半高宽和温度的线性关系

Fig.8 Linear relationship between FWHM and temperature

3.5 荧光寿命

为了更好地理解 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的发光过程, 测试得到了不同 Sb^{3+} 离子掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 荧光粉的荧光寿命衰减曲线, 如图 9 所示, 其中激发波长为 336 nm, 监测波长为 460 nm。通过双指数函数进行拟合^[30]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (7)$$

其中 $I(t)$ 和 I_0 分别表示 t 时刻和初始时刻的发光强度, A_1 和 A_2 是常数, τ_1 和 τ_2 是荧光寿命。平均寿命 (τ_{avg}) 可用以下公式计算^[30]:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (8)$$

从而得到 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的荧光寿命分别为 1.352 μs 、1.359 μs 、1.321 μs 、1.386 μs 、1.334 μs 和 1.272 μs 。其微秒级的寿命与类似结

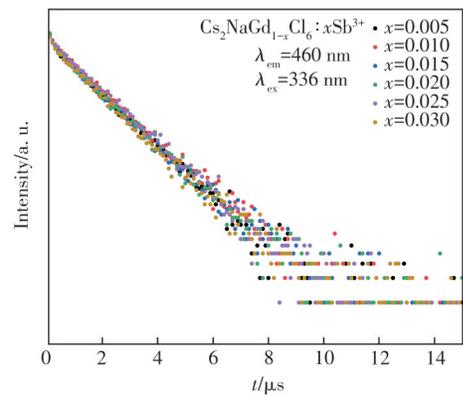


图 9 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的寿命衰减曲线

Fig.9 Fluorescence decay curves of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6: x\text{Sb}^{3+}$ phosphors

构的 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 的 STEs 发射寿命较为接近, 但比单钙钛矿的自由或束缚激子寿命略长, 可能是由于晶格畸变引起的载流子弛豫和电子-声子相互作用, 以至于被激发的电子和空穴会在它们周围的晶格上引起很大的弹性畸变, 光生电子和空穴优先形成自陷激子, 其微秒级的寿命归因于 STEs 的辐射复合。

3.6 CIE 色坐标分析

图 10(a) 是 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在 336 nm

激发下的色坐标图。 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉的色坐标均落在蓝光区域, 且 Sb^{3+} 离子掺杂浓度对色坐标影响不大, 其中 Sb^{3+} 浓度为 0.015 的样品色坐标为 (0.141 5, 0.142 4), 最接近标准蓝光色坐标。图 10(b) 是激发波长为 336 nm 时, $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在 100~300 K 范围的色坐标图。不同温度下样品的色坐标均落在蓝光区域, 色坐标随温度的升高有微小的红移, 说明样品颜色具有较好的稳定性。

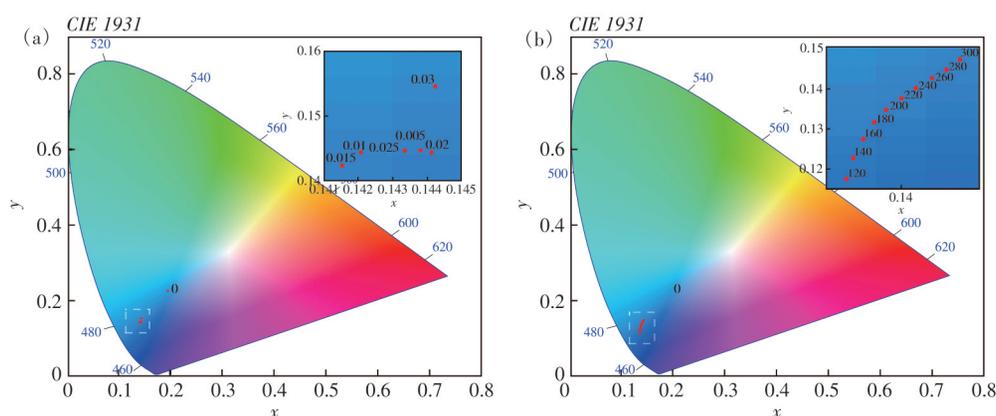


图 10 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉色坐标图; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉在 100~300 K 的色坐标图

Fig.10 (a) Color coordinate diagram of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$. (b) Color coordinate diagram of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ at 100~300 K

4 结 论

本文通过微波固相法成功制备出一系列 Sb^{3+} 离子掺杂双钙钛矿结构 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 蓝色荧光粉, 颗粒大小约为 $10\ \mu\text{m}$; 当激发波长为 336 nm 时, 发射峰在 460 nm 处表现出极强的蓝光发射, 可归因于 STEs 发射, 当 Sb^{3+} 离子掺杂浓度超过 0.015 时, 发生浓度猝灭, 归因于电偶极-电偶极相互作用, 且不同 Sb^{3+} 离子掺杂浓度的样品色

坐标均在蓝光区域; 最佳样品 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 表现出较佳的热稳定性, 当温度升高至 423 K 时, 积分强度仍为 323 K 时的 72.6%。上述结果表明其在发光二极管上具有潜在的应用价值。

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.20240172>.

参 考 文 献:

- [1] QUAN L N, RAND B P, FRIEND R H, *et al.* Perovskites for next-generation optical sources [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(12): 7444-7477.
- [2] 冯印素, 耿涛然, 陈春雷, 等. 半透明钙钛矿太阳能电池的技术关键 [J]. *发光学报*, 2023, 44(9): 1650-1666. FENG Y S, GENG T R, CHEN C L, *et al.* Key technology of semitransparent perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1650-1666. (in Chinese)
- [3] 谢光耀, 王俊杰, 毛雨, 等. 锗合金准二维钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1451-1462. XIE G Y, WANG J J, MAO Y, *et al.* Ge-alloyed quasi-two-dimensional perovskite light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1451-1462. (in Chinese)
- [4] LUO J J, LI S R, WU H D, *et al.* $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskite single crystals: parity forbidden transitions and their application for sensitive and fast UV photodetectors [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2): 398-405.

- [5] SLAVNEY A H, LEPPERT L, BARTESAGHI D, *et al.* Defect-induced band-edge reconstruction of a bismuth-halide double perovskite for visible-light absorption [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(14): 5015-5018.
- [6] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [7] JIANG W S, SUN R J, WANG S, *et al.* Improved optical properties of lead-free double perovskite Cs₂NaBiCl₆ nanocrystal via K ions doping [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 960: 170871.
- [8] TRESS W, SIRTIL M T. Cs₂AgBiBr₆ double perovskites as lead-free alternatives for perovskite solar cells? [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(2): 2100770.
- [9] LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(1): 10-21.
- [10] GHOSH J, SELLIN P J, GIRI P K. Recent advances in lead-free double perovskites for X-ray and photodetection [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(31): 312001.
- [11] YANG B, MAO X, HONG F, *et al.* Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(49): 17001-17006.
- [12] MANNA D, DAS T K, YELLA A. Tunable and stable white light emission in Bi³⁺-alloyed Cs₂AgInCl₆ double perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(24): 10063-10070.
- [13] LOCARDI F, SARTORI E, BUHA J, *et al.* Emissive Bi-doped double perovskite Cs₂Ag_{1-x}Na_xInCl₆ nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(8): 1976-1982.
- [14] NARESH V, CHA P R, LEE N. Cs₂NaGdCl₆:Tb³⁺ -a highly luminescent rare-earth double perovskite scintillator for low-dose X-ray detection and imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(15): 19068-19080.
- [15] YU Q L, LV S, LIU J X, *et al.* Bandgap engineering of lead-free double perovskite Cs₂NaBiCl₆ through indium and silver alloying [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 983: 173854-173861.
- [16] YOU H J, GUAN G X Y, LANG T C, *et al.* High thermally stable deep red-emitting Sb³⁺, Ho³⁺-codoped Cs₂NaScCl₆ double perovskite for plant lighting [J]. *J. Rare Earths*, 2023, doi: 10.1016/j.jre.2023.10.012.
- [17] LI X, WANG D D, ZHONG Y, *et al.* Halide double perovskite nanocrystals doped with rare-earth ions for multifunctional applications [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(20): 2207571.
- [18] WANG X J, ZHANG X Z, YAN S, *et al.* Nearly-unity quantum yield and 12-hour afterglow from a transparent perovskite of Cs₂NaScCl₆:Tb [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(40): e202210853.
- [19] WU Y, WEI C T, LI X M, *et al.* In situ passivation of PbBr₆⁴⁻ octahedra toward blue luminescent CsPbBr₃ nanoplatelets with near 100% absolute quantum yield [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(9): 2030-2037.
- [20] ZENG R S, ZHANG L L, XUE Y, *et al.* Highly efficient blue emission from self-trapped excitons in stable Sb³⁺-doped Cs₂NaInCl₆ double perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(6): 2053-2061.
- [21] LI W Z, Wang Y X, Yin H, *et al.* Excitation-dependent emission in Sb³⁺-doped all-inorganic rare-earth double perovskites for anticounterfeiting applications [J]. *ACS Inorg. Chem.*, 2024, 63(23): 10481-10489.
- [22] TAO H B, Fang Y Y, Zhang Y P, *et al.* Dual-modal optical temperature sensing based on Sb³⁺/Mn²⁺ co-doped Cs₂NaYCl₆ double perovskites [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(16): 28877-28885.
- [23] JIN Q R, SHI J R, JIN J W, *et al.* Alloying strategy for developing a single-band warm white emitting material Cs₂NaGdCl₆:Bi³⁺ via Ag⁺ co-doping [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(15): 5615-5622.
- [24] WANG H Y, YAO J D, WEI Q L, *et al.* Simultaneously achieving multicolor emission of down-shifting and up-conversion in Yb³⁺, Er³⁺-codoped Cs₂NaGdCl₆ double perovskites [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(20): 2300694.
- [25] GAI S J, GAO P X, CHEN K, *et al.* Superior quantum efficiency blue-emitting phosphors with high thermal stability toward multipurpose LED applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(14): 2302870.
- [26] WEI C, ZHANG J, SUN Z, *et al.* Na₅Y(MoO₄)₄:Sm³⁺ red phosphor with good thermal stability and high color rendering index for plant growth lighting and white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 991: 174428.
- [27] TIAN X Y, GUO L T, WEN J, *et al.* Thermometric properties of SrMoO₄:Tb³⁺ phosphor based on redshift of charge transfer band edge [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(11): 20573-20581.
- [28] DE OLIVEIRA A S, SILVA B H S TDA, GÓES M S, *et al.* Photoluminescence, thermal stability and structural properties of Eu³⁺, Dy³⁺ and Eu³⁺/Dy³⁺ doped apatite-type silicates [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117500.

- [29] ZHOU B, LIU Z X, FANG S F, *et al.* Efficient white photoluminescence from self-trapped excitons in $\text{Sb}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ -codoped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ double perovskites with tunable dual-emission [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(9): 3343-3351.
- [30] QIN Q Y, LIU Y, GAO G, *et al.* Tunable dual-emission of Sb^{3+} , Ho^{3+} co-doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ single crystals for light-emitting diodes [J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(11): 115203.



李忠辉(1999-),男,河南许昌人,硕士研究生,2018年于伊犁师范大学获得学士学位,主要从事光学功能材料的研究。

E-mail: 2413045313@qq.com



郭海(1980-),男,江西吉水人,博士,教授,2005年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事新型稀土光学功能材料相关的研究。

E-mail: ghh@zjnu.cn



周恒为(1968-),女,内蒙古包头人,博士,教授,2014年于南京大学获得博士学位,主要从事新型光学功能材料的相关研究。

E-mail: zhw33221@163.com