

文章编号: 1000-7032(2025)06-0951-10

一种提升 LED 光输出稳定性的 有机-无机锰卤化物及其亮度优化

孙逸群^{1,2}, 张亮亮^{1*}, 潘国徽¹, 吴昊¹, 武华君¹, 张家骅^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 特种发光科学与技术全国重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 有机-无机杂化锰卤化物是一种理想的窄带绿光材料,但其封装的 LED 器件在点亮后快速衰减,导致无法应用。本文报道了一种有机-无机杂化锰卤化物 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ (1-mPQ =1-甲基吡嗪, $1\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}_2$),并展示其封装 LED 的良好光输出稳定性。此外,针对发光弱的问题提出了优化的蒸发合成法和金属离子掺杂方法,其中掺杂 10%Li 的样品表现出最高的发光强度,与传统蒸发法相比提升了 28%。研究发现,改进蒸发法提高了材料对蓝光的吸收;离子替代法改变了晶格结构,提升了发光强度。由 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 封装的白光 LED 色域覆盖范围达到 106% NTSC,在 10 mA 的驱动电流下,光效 112 lm/W。该发现为有机-无机杂化锰卤化物在高色域显示领域的应用打开了大门。

关键词: 有机-无机金属卤化物; 绿色荧光粉; 光致发光; LED 应用

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250016

CSTR: 32170.14.CJL.20250016

An Organic-inorganic Manganese Halide to Improve LED Light Output Stability and Its Brightness Optimization

SUN Yiqun^{1,2}, ZHANG Liangliang^{1*}, PAN Guohui¹, WU Hao¹, WU Huajun¹, ZHANG Jiahua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence Science and Technology, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhangliangliang@ciomp.ac.cn; zhangjh@ciomp.ac.cn

Abstract: Organic-inorganic hybrid manganese halides are ideal narrow-band green light materials, but their encapsulated LED devices rapidly degrade after being lit, making them unsuitable for applications. This paper reports on an organic-inorganic hybrid manganese halide, $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$, and demonstrates the good light output stability of its encapsulated LED. In addition, to address the issue of weak luminescence, optimized evaporation synthesis methods and metal ion doping techniques have been proposed. Among these, the sample doped with 10% Li exhibited the highest luminescence intensity, which was a 28% improvement compared to the traditional evaporation method. This study found that the improved evaporation method enhanced the material's absorption of blue light; the ion substitution method altered the crystal structure, thereby increasing the luminescence intensity. The white light LED

收稿日期: 2025-01-18; 修订日期: 2025-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(U22A20139, 52072361, 12074373, 12074374, 52102192); 国家重点研发计划(2021YFB3502701); 吉林省自然科学基金(SKL202302024, 20220101208JC, 20230101123JC); 吉林省重点研发计划(20210201024GX); 发光学及应用国家重点实验室独立创新项目(SKLA-Z-2023-11); 安徽省重大科技项目(2021e03020007); 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室开放课题

Supported by National Natural Science Foundation of China (U22A20139, 52072361, 12074373, 12074374, 52102192); National Key R&D Program of China (2021YFB3502701); Natural Science Foundation of Jilin Province (SKL202302024, 20220101208JC, 20230101123JC); Key Research and Development Program of Jilin province (20210201024GX); Independent Innovation Project on State Key Laboratory of Luminescence and Applications (SKLA-Z-2023-11); The Major Science and Technology Project of Anhui Province (2021e03020007); The Opening Project Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Material, Chinese Academy of Sciences

encapsulated by $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ has a color gamut coverage of 106% NTSC, with a luminous efficacy of 112 lm/W at a drive current of 10 mA. This discovery opens the door for the application of organic-inorganic hybrid manganese halides in the field of high-color-gamut displays.

Key words: organic-inorganic metal halides; green phosphors; photoluminescence; LED applications

1 引 言

在高色域显示领域中,符合人眼灵敏度的绿色荧光粉对LED的色域范围和发光效率有着重要影响,因此获得具有~520 nm中心发射波长和窄带发射特性的绿色荧光粉是实现高色域显示的重要条件^[1-3]。目前,唯一的商业化绿色荧光粉 $\beta\text{-sialon:Eu}^{2+}$ 因其高达96.5%的内量子效率受到市场的青睐,但540 nm的中心发射波长、较大的半高宽(~55 nm)和复杂的制备过程,限制了其在高色域显示领域更广泛的应用^[4]。因此,寻找能够更好地满足高色域显示要求的绿色荧光粉迫在眉睫。有机-无机杂化锰卤化物绿色荧光粉中 Mn^{2+} 离子的d-d跃迁可以产生~520 nm的中心发射波长,且半高宽较窄(25~55 nm),有机阳离子增大了Mn-Mn间距,使作为发光中心的 Mn^{2+} 离子拥有接近100%的内量子效率,这些特性使有机-无机杂化锰卤化物在高色域显示技术中具有显著的优势。

开发具有优异稳定性的有机-无机杂化锰卤化物荧光粉是当前研究的热点^[5]。例如,Wu等在2022年报道了一种有机-无机杂化锰卤化物荧光粉 $(\text{TTPPhP})_2\text{MnCl}_4$,实现了在190 °C下的零温度猝灭^[6]。Zhou报道的 $\text{BTA}_2\text{MnBr}_4$ 内量子效率达到89.91%,在低于150 °C时没有观察到明显的热猝灭现象^[7]。Zhang等在2023年合成的 $(\text{MTP})_2\text{MnBr}_4$ 荧光粉拥有99.5%的内量子效率,在120 °C时仍保持室温下初始发光强度的94.4%^[8]。然而,在对 $\text{BTA}_2\text{MnBr}_4$ 绿色荧光粉进行研究的过程中^[9-10],我们注意到LED器件在点亮后发光强度快速衰减,而此时的工作温度未达到荧光粉的理论热猝灭温度,其发光强度却出现了明显下降。这一发现说明有机-无机杂化锰卤化物荧光粉的稳定性并不完全等同于其在LED中的稳定性,由于LED封装与使用环境(如湿度、温度、电场)会带来新的变量,开发封装后仍能保持稳定性的材料体系是推动显示技术落地的核心挑战。

本文报道了一种有机-无机杂化锰卤化物

$(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$,该材料在封装成为LED后也拥有良好的光输出稳定性,且具有~520 nm的发射峰和~40 nm的半高宽,符合高色域显示技术的预期^[11]。我们通过改进制备工艺和掺杂其他金属离子(In、Mg、Li和Ba)成功地提高了材料的发光强度^[12-15]。使用显微镜、XRD、EDS、红外光谱对其结构进行了表征;通过光激发和发射光谱、漫反射光谱及荧光衰减曲线等手段对其发光性能进行了研究。

2 实 验

2.1 样品制备

使用的实验原料为1-甲基哌嗪(1-mPQ, 98%)、HBr(49%)、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%)、 H_3PO_2 (50%)、 In_2O_3 (分析纯)、MgO(98%)、 Li_2CO_3 (分析纯)、BaO(分析纯)。使用传统蒸发法合成 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$,如图1(a)所示,将量比为2:1的1-mPQ与 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入过量的HBr与 H_3PO_2 比例为3:1的溶液中,在加热搅拌器中水浴加热和搅拌直至样品蒸干产生黄绿色粉末,洗涤与干燥后获得最终产物。

(a) Traditional evaporation method (b) Improved evaporation method

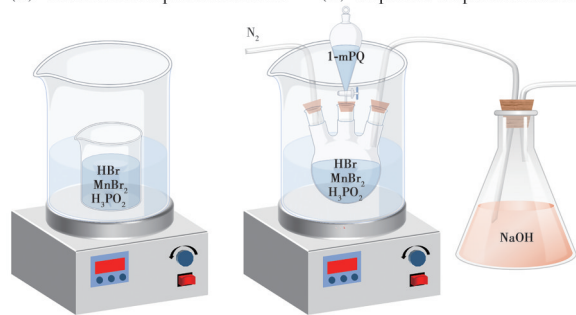


图1 (a)传统蒸发法示意图;(b)改进蒸发法示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the traditional evaporation method. (b) Schematic diagram of improved evaporation method

改进蒸发法实验步骤如下:在 N_2 环境中,通过分液漏斗将1-mPQ缓慢滴加至溶解了 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的过量HBr与 H_3PO_2 (比例为3:1)的混合溶液中,同时进行水浴加热和搅拌。反应过程中,使

用导管将挥发的HBr通入NaOH溶液进行吸收。反应完成后,缓慢蒸发直至样品蒸干,生成黄绿色粉末。洗涤与干燥后,获得最终产物 $(1\text{-mPQBr})_2\text{-MnBr}_4$ 。

掺杂其他金属元素元素时将改进蒸发法中 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 更改为量比为 $x\%$ 的掺杂金属原料(In_2O_3 、 MgO 、 Li_2CO_3 、 BaO)与量比 $(1-x)\%$ 的 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 样品表征

使用德国BrukerD8品牌的粉末X射线衍射仪,在40 kV电压和30 mA电流条件下,采用铜靶辐射源和 $\text{K}\alpha 1$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)辐射线,测得样品的X射线衍射图(XRD)。使用日本生产的S-4800型能谱仪(EDS)分析样品的元素组成。通过CARY630仪器在 $300 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围测定样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。借助于岛津(日本)的UV-3600 plus UV-Vis-NIR分光光度计及其积分球获取漫反射光谱。使用PLS900设备获取样品的发光和激发光谱。采用450 nm激光器配合HMS600E控温平台进行温度特性测定。

借助于一套光学参量振荡器系统发射的脉冲激光和Tektronix电子示波器,测定荧光衰减曲线以获取样品的荧光寿命。利用HAAS2000光电测量系统及其配套的精密直流温流稳压电源、LED夹具和积分球,进行封装LED的光电性能测试。

3 结果与讨论

3.1 改进制备工艺

在传统蒸发法中,1-mPQ与HBr反应剧烈,不利于晶体生长;1-mPQ在空气环境中易发生氧化反应,产生不发光的未知杂质。因此,我们对实验装置进行了改进,如图1(b)所示。首先,实验前向三颈烧瓶中通入 N_2 构建密闭反应环境,减少1-mPQ与空气的接触^[16]。其次,通过分液漏斗缓慢滴加1-mPQ以控制反应速度。此外,使用导管将反应过程中挥发的HBr通入NaOH溶液进行吸收,减少对环境的污染。

图2(a)展示了 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 的晶体结构图。该化合物属于正交晶系,Mn原子与4个Br原子配位形成一个孤立的 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 四面体。四面体

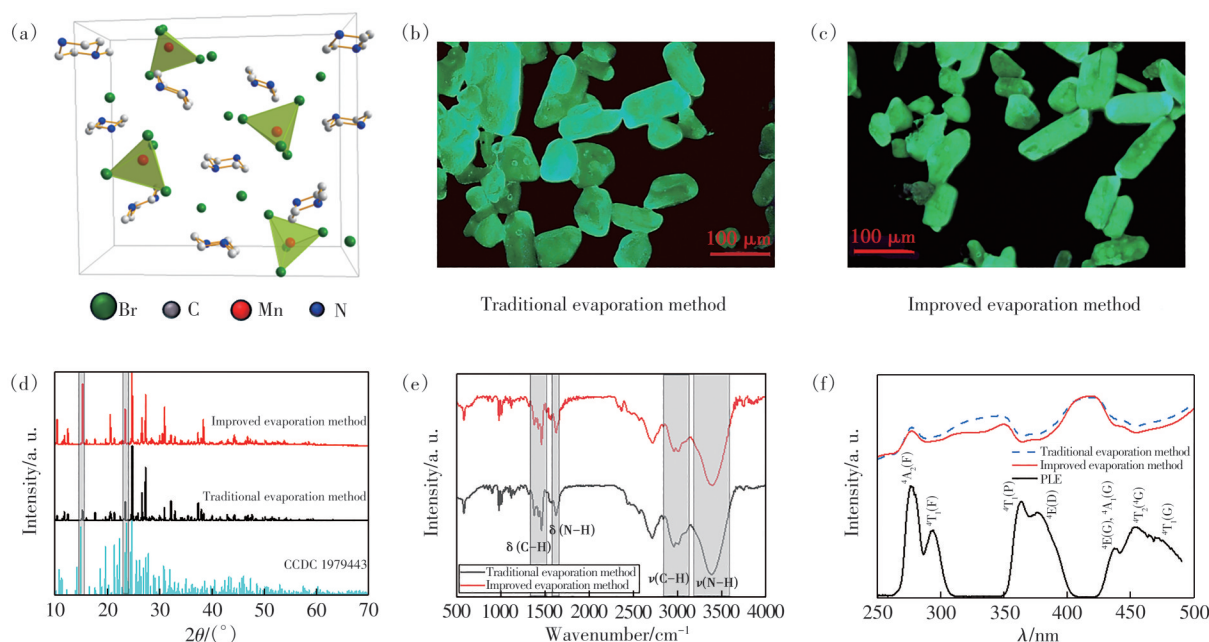


图2 (a) $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 的晶体结构示意图;(b)传统蒸发法制备晶体的显微镜照片;(c)改进蒸发法制备晶体的显微镜照片;(d)传统蒸发法和改进蒸发法制备晶体的XRD图;(e)传统蒸发法和改进蒸发法制备晶体的FT-IR图;(f)传统蒸发法和改进蒸发法制备晶体的漫反射图与激发光谱

Fig. 2 (a)Schematic diagram of the crystal structure of $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$. (b)Microscope images of crystals prepared by the conventional evaporation method. (c)Microscope images of crystals prepared by the improved evaporation method. (d) XRD patterns of crystals prepared by the conventional and improved evaporation methods. (e)FT-IR spectra of crystals prepared by the conventional and improved evaporation methods. (f)Diffuse reflectance spectra and excitation spectra of crystals prepared by the conventional and improved evaporation methods

被游离的 Br^- 和 $[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$ 分子包围, 整体呈现出零维(0D)结构^[16-18]。图 2(b)、(c) 分别显示了通过传统蒸发法和改进蒸发法制备的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品在 100 倍显微镜下的粉末形貌。两种方法制备的样品在蓝光激发下表现出明亮的绿光发射, 呈现出长约 $100\ \mu\text{m}$ 、直径约 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ 的棒状结构。图 2(d) 为传统蒸发法和改进蒸发法制备的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的 XRD 图。样品晶格参数 $a = 0.827\ 2\ \text{nm}$, $b = 1.598\ 2\ \text{nm}$, $c = 1.748\ 9\ \text{nm}$ 。由图中可知, 合成样品的特征衍射峰与标准卡片相匹配, 表明成功合成了纯相 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 。优化实验提升结晶度, 使 15.34° 与 23.42° 峰相对强度增强^[19]。图 2(e) 为传统蒸发法和改进蒸发法制备的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的 FT-IR 图。 $3\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰属于 N—H 伸缩峰。在 $3\ 050\sim 2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的峰归属于 CH_2 和 CH_3 对称和不对称伸缩振动, 而在 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰归属于 C—H 弯曲振动。此外, 在近 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处的强信号表明不对称的 NH_3^+ 形变^[20]。从光谱中可以看出, 两种制备工艺制备的样品特征峰位置相同, 证实两种方法制备的样品有机部分化学组成相同。图 2(f) 为传统蒸发法和改进蒸发法制备的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的激发光谱 (Photoluminescence excitation spectroscopy, PLE) 与漫反射谱。PLE 揭示了与 Mn^{2+} 离子相关的电子跃迁, 具体对应于从 6A_1 基态到 $4\text{A}_2(\text{F})$ 、 $4\text{T}_1(\text{F})$ 、 $4\text{T}_1(\text{P})$ 、 $4\text{E}_1(\text{D})$ 、 $[4\text{A}_1(\text{G})]$ 、 $4\text{E}_1(\text{G})$ 、 $4\text{T}_2(\text{G})$ 和 $4\text{T}_1(\text{G})$ 的激发态^[21]。两种方法制备的样品具有相同的吸收峰, Mn^{2+} 离子的吸收光谱在 $350\sim 400\ \text{nm}$ 的紫外区域和 $420\sim 490\ \text{nm}$ 的蓝光区域与 PLE 中的主要峰一致, 通过与标准漫反射样品硫酸钡进行比较, 改进蒸发法制备的样品对蓝光的吸收强度高于传统蒸发法制备的样品。

图 3 展示了 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 荧光粉的发射光谱 (Photoluminescence, PL)。在蓝光激发下, $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 荧光粉在 $514\ \text{nm}$ 处展现出强烈的绿色发射峰, 其半高宽为 $40\ \text{nm}$ 。通过对比两种不同合成方法所得样品, 改进蒸发法的光致发光量子产率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) 达到 70.4% , 相较于传统蒸发法 60.7% 的 PLQY 提高了 16% , 其半峰宽与发射峰位置基本不变。根据 XRD 图与漫反射光谱的分析结果, 亮度提升源于改进蒸发法提高了产物结晶度, 增强了对蓝光的吸收能力。

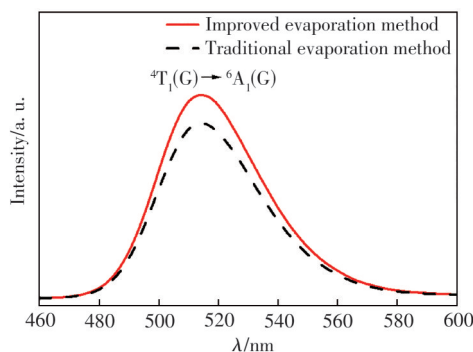


图 3 传统蒸发法和改进蒸发法 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 荧光粉的发射光谱

Fig. 3 The emission spectra of $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ phosphor of the traditional and improved evaporation methods

3.2 通过掺杂提高亮度

图 4(a)~(d) 分别展示了掺杂 In、Mg、Li 和 Ba 后的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 晶体的微观形貌。从这四幅图中可以看出, 掺杂 In、Mg、Li、Ba 的样品结构变化较大, 由原本的柱状结构生长变粗为椭圆形或圆形, 这可能是由于掺杂离子引入的晶格应力、生长动力学改变等因素共同作用的结果。

图 4(e) 为掺杂不同元素后 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的 XRD 图 (图中使用 Undoped 代指改进蒸发法制备的样品)。由图中可知, 掺杂后的样品衍射峰与标准卡片的峰位相匹配, 证明掺杂后样品仍为纯相, 没有改变原基底结构。衍射峰相对强度的变化可能是样品形貌发生变化引起的, 峰位移动说明掺杂的金属元素占据了原来 Mn 所处的格点导致晶格常数改变^[7, 22]。其中, 掺杂 In 的样品晶格基本不变, 掺杂 Mg、Li 的样品发生晶格收缩, 掺杂 Ba 的样品晶格扩张。而在四配位结构下, Mn^{2+} 与 In^{3+} 的离子半径约为 $0.076\ \text{nm}$, Mg^{2+} 的离子半径约为 $0.072\ \text{nm}$, Li^+ 的离子半径约为 $0.060\ \text{nm}$, Ba^{2+} 的离子半径约为 $0.136\ \text{nm}$, 这与 XRD 图展示的晶格变化相匹配。图 4(f) 为掺杂不同元素制备的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的 FT-IR 图, 从图中可以看出, 掺杂后样品的特征峰位置并未发生变化, 证明掺杂过程未改变样品的有机部分化学构成。图 4(g) 为掺杂不同元素后 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的漫反射光谱。从图中可以看出, 吸收峰的位置与展宽未发生变化, 掺杂过程对样品的吸收性能没有显著影响。

图 5(a) 为无掺杂 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品的

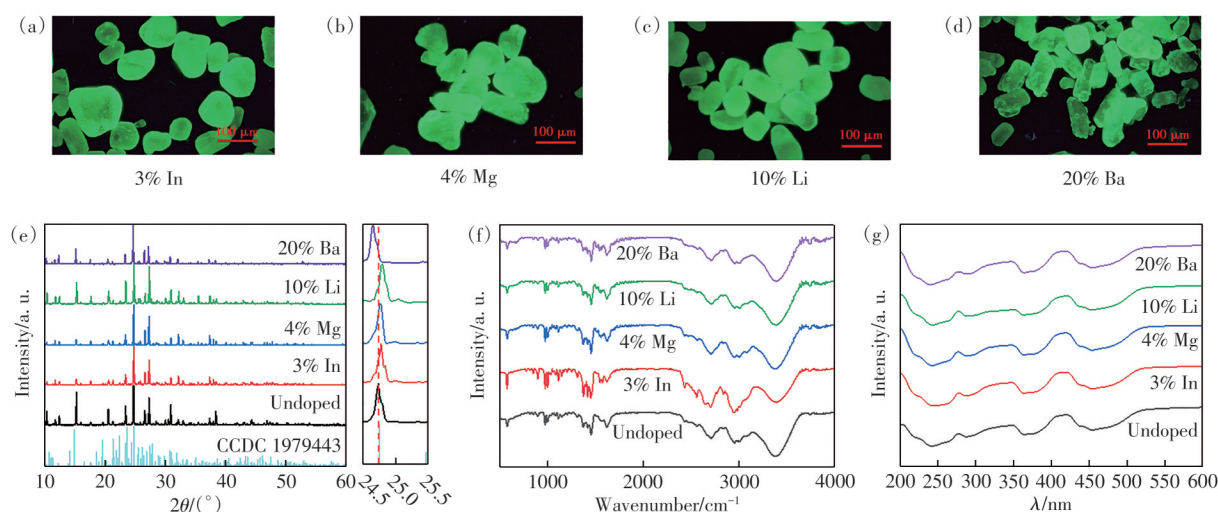


图4 (a)~(d)掺杂In、Mg、Li和Ba后的 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 晶体显微照片;(e)掺杂In、Mg、Li和Ba后 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 晶体XRD图;(f)掺杂In、Mg、Li和Ba后晶体傅里叶变换红外光谱(FT-IR);(g)掺杂In、Mg、Li和Ba后晶体漫反射光谱

Fig. 4 (a)~(d)Micrographs of $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ crystals doped with In, Mg, Li, and Ba. (e)XRD patterns of $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ crystals doped with In, Mg, Li, and Ba. (f)FT-IR spectra of crystals doped with In, Mg, Li, and Ba. (g)Diffuse reflectance spectra of crystals doped with In, Mg, Li, and Ba

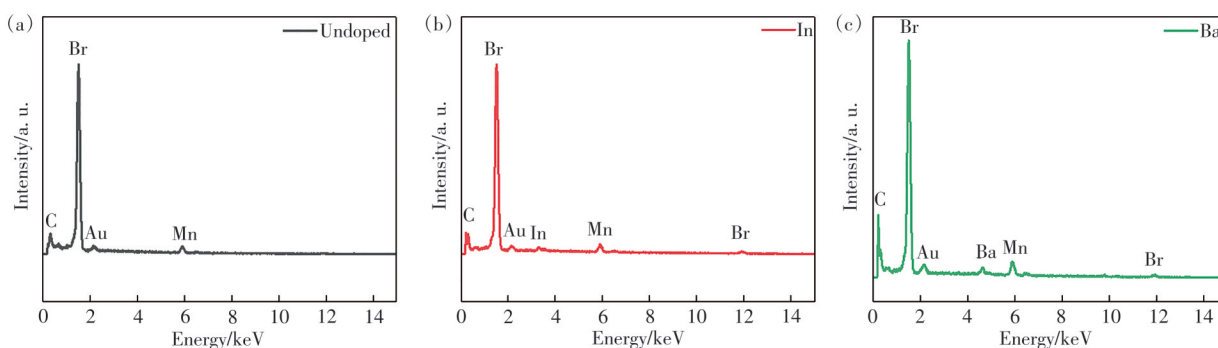


图5 (a)无掺杂样品EDS能谱图;(b)掺杂In样品EDS能谱图;(c)掺杂Ba样品EDS能谱图

Fig. 5 (a)EDS spectrum of the undoped sample. (b)EDS spectrum of the sample doped with In. (c)EDS spectrum of the sample doped with Ba

元素分析(EDS),其中C、N、Br、Mn的 $K\alpha$ 线能量值分别为分别约为0.277 keV、0.392 keV、1.51 keV和11.92 keV、5.887 keV。图5(b)、(c)分别在3.29 keV和4.46 keV位置检测到了In和Ba元素特征峰,证明已成功掺杂。Li元素的相对原子质量较低,其信号强度较弱,因此未能在样品中检测到Li元素的特征峰。此外,Mg元素的特征峰与Br元素的特征峰重叠,导致Mg的特征峰在EDS中也无法清晰显示。

图6(a)~(d)分别展示了在掺杂不同浓度的In、Mg、Li和Ba时, $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 样品亮度的变化情况。其中,掺杂In、Mg、Li和Ba的样品中发光强度最强的分别为掺杂浓度3%、4%、10%和20%,PLQY分别为72.2%、73.5%、77.7%和

74.6%,相较传统蒸发法发光强度分别提升了19%、21%、28%和23%。由图中可知,随着掺杂浓度的增加,发射峰位置与半峰宽基本保持不变,而样品的发光强度在达到一定浓度前持续增强,超过这一浓度后则逐渐下降。这表明掺杂浓度对样品的发光性能具有显著影响,且存在一个最佳掺杂浓度范围^[23]。

通常而言,Mn基有机-无机杂化金属卤化物的发光亮度提高的原因是掺杂其他金属离子减少了浓度猝灭现象和优化了电-声子耦合。在其他离子掺杂浓度较低时,锰离子之间的距离较近,能量传递过程中发生浓度猝灭现象,即过多的发光中心聚集在较短的距离内,相互之间的非辐射能量转移增多,从而降低了发光效率;当掺杂其他离

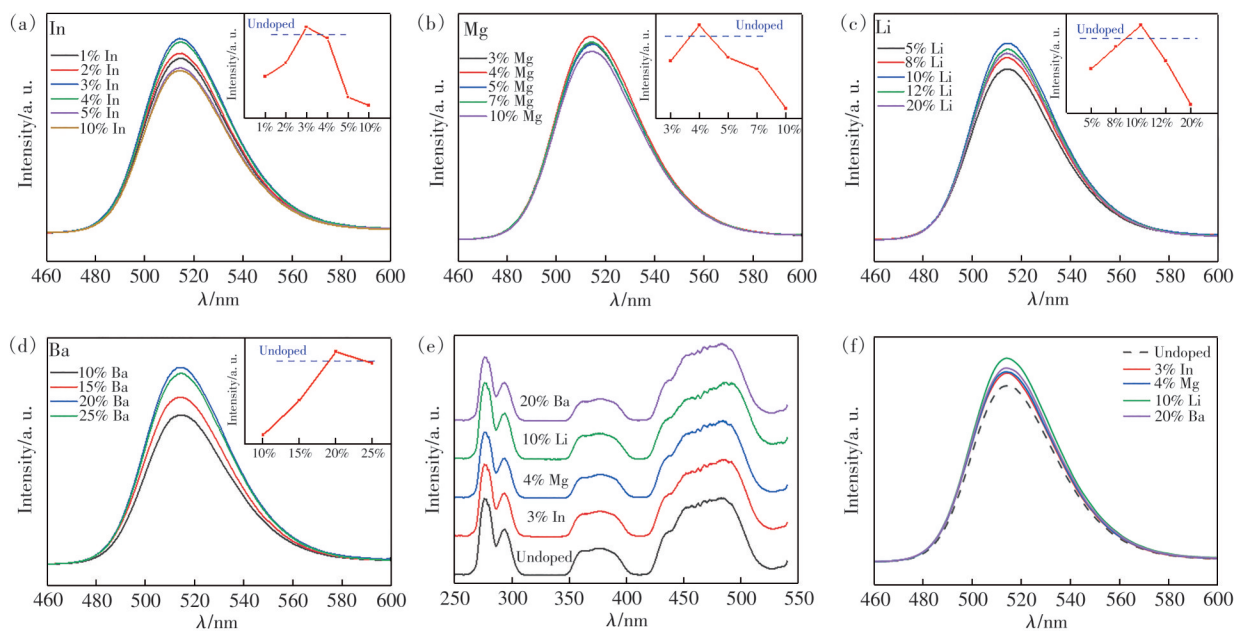


图 6 (a)~(d)掺杂不同浓度的 In、Mg、Li 和 Ba 样品发射光谱,插图为发光强度;(e)~(f)掺杂 In、Mg、Li 和 Ba 发光强度最高的样品激发光谱与发射光谱

Fig. 6 (a)~(d)Emission spectra of samples doped with different concentrations of In, Mg, Li, and Ba, with insets showing the luminescence intensity. (e)~(f)Excitation and emission spectra of the samples with the highest luminescence intensity when doped with In, Mg, Li and Ba

子浓度过高时,作为发光中心的锰离子浓度降低,实际发光中心的数量减少,发光强度也随之降低。这是因为高浓度的掺杂元素部分替代了锰离子,导致锰离子在晶格中的浓度减少^[24-25]。图 6(e)为所有样品在发光强度最高时的掺杂浓度对比,掺杂 10%Li 的样品具有最高的发光强度。

图 7 展示了无掺杂 (1-mPQBr)₂MnBr₄ 样品与掺杂不同浓度的 In、Mg、Li 和 Ba 样品的荧光寿命变化情况。基于单指数拟合,确定了发光衰减时间公式如下:

$$I = Ae^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

I 为样品的荧光强度, A 是常数, τ 为衰减寿命。所有样品的荧光寿命均在 μs 量级范围内,其中未掺杂样品的荧光寿命为 257 μs ,掺杂 In、Mg、Li 和 Ba 样品的荧光寿命分别为 264 μs 、252 μs 、255 μs 和 254 μs 。从图 7 中可以看出,掺杂不同浓度的 In、Mg、Li 和 Ba 后,样品的荧光寿命基本不随 Mn^{2+} 浓度的变化而改变,这证明 Mn^{2+} 的相邻发光中心之间存在相当弱的能量转移^[26-27]。

为了探究 (1-mPQBr)₂MnBr₄ 荧光粉在实际应用中的表现,我们使用 (1-mPQBr)₂MnBr₄、绿色商业荧光粉 β -SiAlON 与另一种同类型的有机-无机杂化金属卤化物绿色荧光粉 $\text{BTA}_2\text{MnBr}_4$, 三种

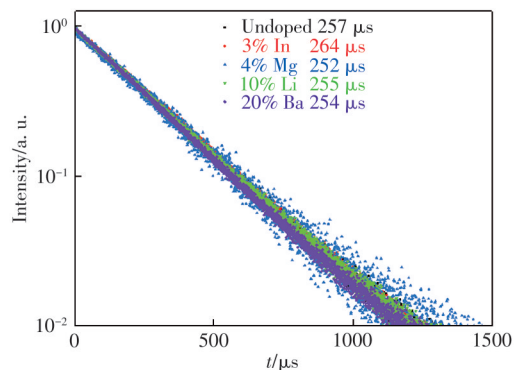


图 7 无掺杂样品与掺杂不同浓度的 In、Mg、Li 和 Ba 样品的寿命衰减曲线

Fig. 7 Lifetime decay curves of the undoped sample and samples doped with different concentrations of In, Mg, Li, and Ba

荧光粉性能参数如表 1 所示,将三者 460 nm 的蓝光芯片上进行封装并进行对比^[28]。三者 100 mA 电流下持续工作 24 h,每隔 1 h 记录一次光谱,结果如图 8(a)~(c)所示。

LED 中绿色荧光粉发光强度在不同老化时间下的变化情况如图 8(d)所示,由图中可知,商业荧光粉 β -SiAlON 的发光强度基本保持不变, $\text{BTA}_2\text{MnBr}_4$ 的发光强度在 24 h 内下降了 75%, (1-mPQBr)₂MnBr₄ 的发光强度在实验过程中出现了

表 1 荧光粉性能参数对比

Tab. 1 Comparison of fluorescent powder performance parameters

Chemical formula	Peak position/nm	FWHM/nm	PLQY/%
β -sialon:Eu ²⁺	540	55	96.5
BTA ₂ MnBr ₄	515	45	96
(1-mPQBr) ₂ MnBr ₄	514	40	70.4

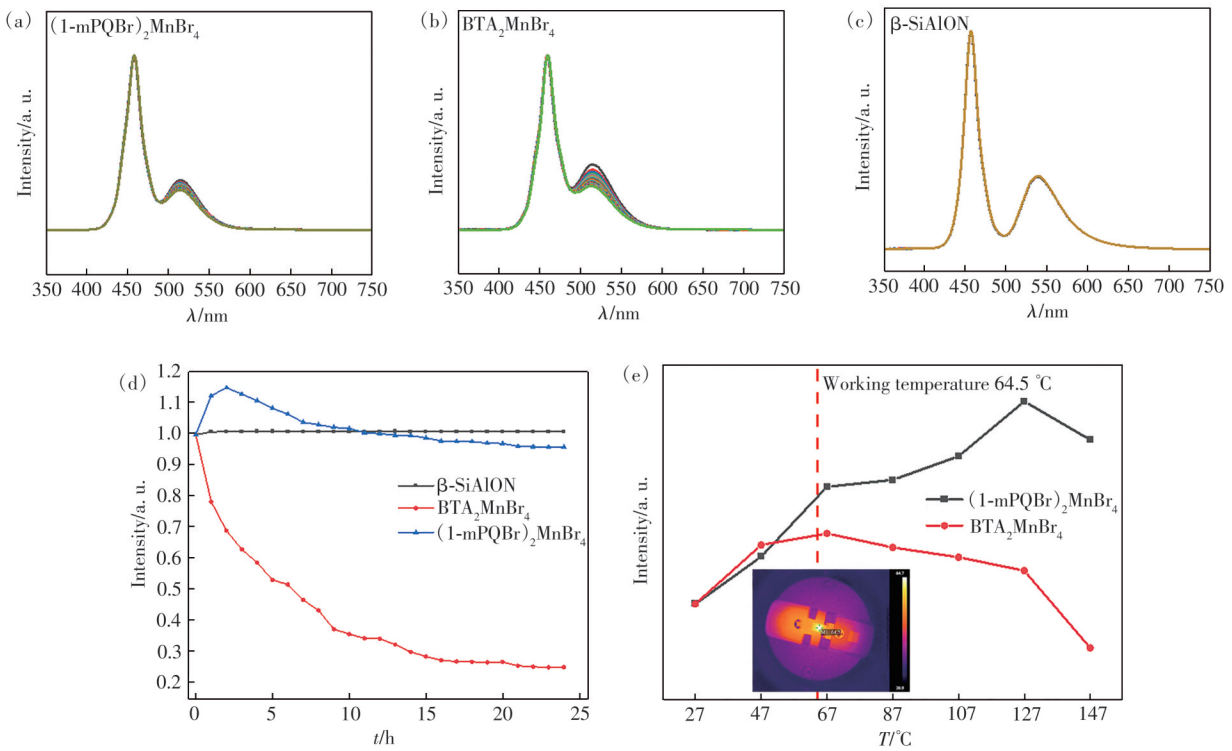


图 8 (a) ~ (c)只添加绿色荧光粉的 LED 老化不同时间发射光谱变化情况;(d)LED 中绿色荧光粉发光强度在不同老化时间下的变化情况;(e)(1-mPQBr)₂MnBr₄与 BTA₂MnBr₄随温度变化的发光强度变化情况,插图为 LED 在 100 mA 时的工作温度

Fig. 8 (a)–(c)Emission spectra of LEDs with only green phosphor added. (d)Luminous intensity of the green phosphor in the LED. (e)Temperature-dependent luminescence intensity of (1-mPQBr)₂MnBr₄ and BTA₂MnBr₄, with the inset showing the operating temperature of the LED at 100 mA

先增强后下降的情况,该现象与图 8(e)所示的 BTA₂MnBr₄与(1-mPQBr)₂MnBr₄的温度依赖曲线不符。在升温过程中,BTA₂MnBr₄与(1-mPQBr)₂MnBr₄样品的发光强度随着温度的升高先升高后降低,而通过红外热像仪测温可知电流为 100 mA 时 LED 工作温度为 64.5 °C,未达到两种材料热猝灭的温度。若按照温度依赖曲线,两种材料的发光强度均上升,由此可知样品的稳定性与样品在 LED 中的稳定性不符,根据文献推测,光强增强是因为温度升高激活材料中浅能级陷阱,释放更多自由载流子并提升激子解离效率,同时载流子迁移率随温度升高,缩短了非辐射复合时间^[29-30];然而,持续工作下电场驱动的卤素离子迁移引发

局部组分偏析,此外还可能发生部分有机配体分解与样品随温度升高在封装胶中溶解度升高等问题,即使温度未达理论猝灭点,材料内部缺陷密度和非辐射复合通道仍显著增加,最终导致光强衰减^[5,31]。测试结果证明,(1-mPQBr)₂MnBr₄在 LED 中能够有效地克服不利因素,具有较好的光输出稳定性。

3.3 LED 封装与光谱分析

如图 9(a)所示,使用(1-mPQBr)₂MnBr₄作为绿色荧光粉和 K₂SiF₆:Mn⁴⁺作为红色荧光粉与蓝光芯片制备的白色 LED,在电流为 10 mA 时,光效达到 112 lm/W。此外,该白光 LED 的 NTSC 色域覆盖率为 106%^[32]。

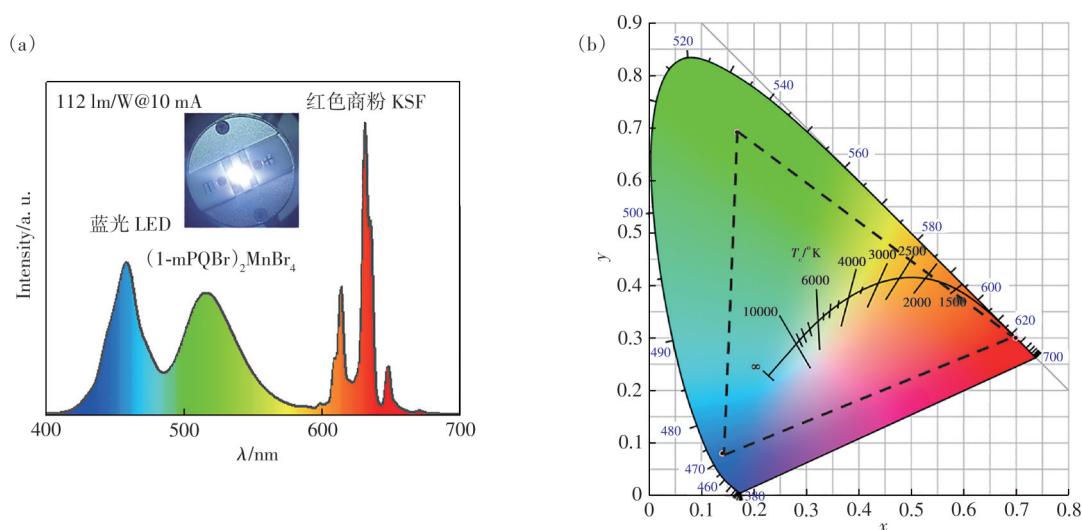


图9 (a)白光LED发射光谱,插图为LED实物图;(b)白光LED色域图

Fig. 9 (a)Spectrum of white LEDs, with an inset showing a photograph of the LED. (b)Chromaticity diagram of white LED

4 结 论

本文通过对 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 荧光粉的制备工艺进行改进与掺杂其他金属元素,成功地提高了其发光效率,并对其发光性能进行了研究。结果表明,改进制备工艺增强了该材料对蓝光的吸收,提高了16%的发光强度;掺杂其他金属元素导致样品微观形貌发生变化,其他金属元素离子替代锰离子导致晶格结构改变,但是有机部分化学组成与光吸收性能不受影响,衰减寿命变化较

小,其中掺杂10% Li的样品表现出最高的发光强度,发光强度提高了28%。通过LED封装实验证明 $(1\text{-mPQBr})_2\text{MnBr}_4$ 具有较好的光输出稳定性,封装的白光LED具有112 lm/W的光效与106%的NTSC色域覆盖率。本文提出的方法为实现高色域显示的进一步发展提供了新思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjllightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250016>

参 考 文 献:

- [1] XU F, ZHANG T Y, LI G, *et al.* Mixed cation hybrid lead halide perovskites with enhanced performance and stability [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(23): 11450-11461.
- [2] ZHANG W, ZHENG W, LI L Y, *et al.* Unlocking the potential of organic-inorganic hybrid manganese halides for advanced optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(39): 2408777.
- [3] LI M Z, XIA Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [4] LI S X, WANG L, TANG D M, *et al.* Achieving high quantum efficiency narrow-band β -sialon: Eu^{2+} phosphors for high-brightness LCD backlights by reducing the Eu^{3+} luminescence killer [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(2): 494-505.
- [5] CHEN Y S, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Effect of temperature and pressure on structural and optical properties of organic-inorganic hybrid manganese halides [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(5): 2595-2602.
- [6] WU Y Q, CHEN J S, ZHENG D Y, *et al.* Organo-metal halide scintillator with weak thermal quenching up to 200 °C [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(25): 5794-5800.
- [7] ZHOU G J, LIU Z Y, HUANG J L, *et al.* Unraveling the near-unity narrow-band green emission in zero-dimensional Mn^{2+} -based metal halides: a case study of $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Br}_4$ solid solutions [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(15): 5956-5962.
- [8] ZHANG W, SUI P, ZHENG W, *et al.* Pseudo-2D layered organic-inorganic manganese bromide with a near-unity photoluminescence quantum yield for white light-emitting diode and X-ray scintillator [J]. *Angew. Chem.*, 2023, 135(45): 1711-1716.

e202309230.

- [9] DONG H M, SUN Y Q, ZHANG L L, *et al.* Near-unity narrow green emitting in manganese halides realized by direct precipitation synthesis [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(1): 2400365.
- [10] CAI X W, ZHAO Y Y, LI H, *et al.* Lead-free/rare earth-free Green-light-emitting crystal based on organic-inorganic hybrid $[(C_{10}H_{16}N)_2][MnBr_4]$ with high emissive quantum yields and large crystal size [J]. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1161: 262-266.
- [11] JIANG X M, CHEN Z L, TAO X T. $(1-C_5H_{14}N_2Br)_2MnBr_4$: a lead-free zero-dimensional organic-metal halide with intense green photoluminescence [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 352.
- [12] SUN C, ZHANG H, DENG Z H, *et al.* Metal-ion-doped manganese halide hybrids with tunable emission for advanced anti-counterfeiting [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(12): 1890.
- [13] ZHANG D, OKAMOTO T, BIJU V. Thermodynamically and kinetically controlled nucleation and growth of halide perovskite single crystals [J]. *Small*, 2023, 19(48): 2304900.
- [14] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19): 6589-6613.
- [15] BIAN L K, CAO F R, LI L. Performance improvement of lead-based halide perovskites through B-site ion-doping strategies [J]. *Small*, 2023, 19(36): 2302700.
- [16] WANG B B, WANG C, CHU Y, *et al.* Environmental-friendly lead-free chiral Mn-based metal halides with efficient circularly polarized photoluminescence at room temperature [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 910: 164892.
- [17] MENG H X, ZHU W J, ZHOU Z J, *et al.* High-efficiency luminescent organic-inorganic hybrid manganese(II) halides applied to X-ray imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(34): 12286-12291.
- [18] 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)
- [19] 丁嘉亮. 零维 Mn^{2+}/Sb^{3+} 基有机-无机杂化金属卤化物的合成与发光性能研究 [D]. 太原: 山西师范大学, 2022.
- DING J L. *Study on Synthesis and Luminescence Properties of Zero Dimensional Mn^{2+}/Sb^{3+} -based Organic-inorganic Hybrid Metal Halides* [D]. Taiyuan: Shanxi Normal University, 2022. (in Chinese)
- [20] 翁诗甫, 许怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- WENG S F, XU Y Z. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis* [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. (in Chinese)
- [21] LIANG D H, XIAO H B, CAI W S, *et al.* Mn^{2+} -based luminescent metal halides: syntheses, properties, and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(15): 2202997.
- [22] 王诗艺. Mn基有机(CH_6N_3Cl)无机杂化金属卤化物的发光调控及其器件 [D]. 南宁: 广西大学, 2021.
- WANG S Y. *Mn-based Organic (CH_6N_3Cl) Inorganic Hybrid Metal Halide Luminescence Control and Its Devices* [D]. Nanning: Guangxi University, 2021. (in Chinese)
- [23] GOLOVNEV N N, GERASIMOVA M A, OSTAPENKO I A, *et al.* Two organic-inorganic manganese(II) halide hybrids containing protonated N,N'-dialkylthioureas with efficient green-emission [J]. *J. Mol. Struct.*, 2023, 1277: 134851.
- [24] PAN H M, YANG Q L, XING X X, *et al.* Enhancement of the photoluminescence efficiency of hybrid manganese halides through rational structural design [J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57(56): 6907-6910.
- [25] MAO L L, GUO P J, WANG S X, *et al.* Design principles for enhancing photoluminescence quantum yield in hybrid manganese bromides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(31): 13582-13589.
- [26] ZHU X L, YAN X H, KANG E Z, *et al.* Suppressing energy migration via antiparallel spin alignment in one-dimensional Mn^{2+} halide magnets with high luminescence efficiency [J]. *Angew. Chem.*, 2025, 137(5): e202417218.
- [27] 朱兴路, 宋恩海, 邹炳锁, 等. 磁耦合 Mn^{2+} - Mn^{2+} 离子对发光行为研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(4): 482-500.
- ZHU X L, SONG E H, ZOU B S, *et al.* Progress of luminescent behaviors of Mn^{2+} - Mn^{2+} pair with magnetic coupling interaction [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4): 482-500. (in Chinese)
- [28] 王健, 黄先, 刘丽, 等. 温度和电流对白光LED发光效率的影响 [J]. *发光学报*, 2008, 29(2): 358-362.
- WANG J, HUANG X, LIU L, *et al.* Effect of temperature and current on LED luminous efficiency [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008, 29(2): 358-362. (in Chinese)

- [29] LEAL P M, TORTI A, RIEDINGER A, *et al.* Controlled release of doxorubicin loaded within magnetic thermo-responsive nanocarriers under magnetic and thermal actuation in a microfluidic channel [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 10535-10545.
- [30] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1: 15007.
- [31] FENG G T, LI J Y, HE Y K, *et al.* Thermal-driven phase separation of double-cable polymers enables efficient single-component organic solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1765-1781.
- [32] HU G C, XU B, WANG A F, *et al.* Stable and bright pyridine manganese halides for efficient white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(19): 2011191.



孙逸群(1998-),男,山东泰安人,硕士研究生,2021年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事过渡金属与稀土发光材料方面的研究。

E-mail: sunyiqun22@mails. ucsa. ac. cn



张家骅(1965-),男,黑龙江呼兰人,博士,研究员,博士生导师,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料与物理方面的研究。

E-mail: zhangjh@ciomp. ac. cn



张亮亮(1987-),男,山东烟台人,博士,副研究员,2015年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: zhangliangliang@ciomp. ac. cn