

分类号：0611

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220620125

题 目：无铅氟化物纳米晶的合成及其光电性能研究

Title: Synthesis and photoelectric properties of
lead-free fluoride nanocrystals

学 生 姓 名：李一涵

指 导 教 师：吴红娥（副教授）

专 业：化学

研 究 方 向：光电材料

论文答辩日期：20250510

大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：**李-涵**

日期： 2025 年 5 月 16 日

学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权_____大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在_____年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李-涵

指导教师签名：吴红娥

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

无铅氟化物纳米晶的合成及其光电性能研究

摘 要

铅基钙钛矿纳米晶材料 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 因其高光致发光量子产率 (PLQY)、可调谐发射波长及高色纯度等特性, 在发光二极管 (LEDs)、太阳能电池与显示技术等领域均展现出广阔的应用前景。然而, 其实际应用面临两大关键挑战: 其一, 铅 (Pb) 作为有毒重金属元素, 存在潜在的生物与环境危害风险; 其二, 材料在光照条件下易发生光致降解, 导致器件稳定性显著下降。相较而言, 无铅钙钛矿纳米晶材料通过采用环境友好型元素替代铅, 不仅避免了重金属污染问题, 还兼具高效率、低成本及结构可设计性等优势。此外, 其废弃后处理的环境风险较低, 符合绿色可持续发展理念。因此, 开发高性能无铅钙钛矿纳米晶材料对推动钙钛矿体系的产业化应用具有重要战略意义。

本论文专注于研发绿色环保、稳定且高效的无铅氟化物纳米晶材料, 利用稀土离子 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 对 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶材料进行光学性能调控与热稳定性强化, 通过“基质稳定化+稀土协同掺杂”双重策略, 为发展环境友好、高热稳定性的钙钛矿光电材料提供了新思路; 在 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料合成中, 引入油酸 (OA), 形成 Tb-O 化学键, 增强蓝光发射, 得到无铅单相的 LEDs 用白光纳米晶材料; 首次合成新型的无铅 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶材料, 得到无毒且热稳定性能高的 LEDs 用红光材料。具体研究内容如下:

(1) 采用溶剂热合成法, 探讨稀土离子 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 对 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶材料的光学性能调控机制与热稳定性强化策略。结果表明: 通过调控 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 离子掺杂比例, 实现了从红光 ($\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_1 跃迁, $\lambda_{em} = 594 \text{ nm}$, $\tau = 6.07 \mu\text{s}$)、绿光 (Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁, $\lambda_{em} = 594 \text{ nm}$, $\tau = 6.33 \mu\text{s}$) 到宽谱黄光 (490 - 704 nm, $\tau = 7.07 \mu\text{s}$) 的可控发光。得出在 LEDs 工作温度 (127 °C) 下, 红光与绿光体系的发光强度分别保持初始测试温度 (40 °C) 值的 78% 和 68%, 而黄光主峰强度维持率更达 76% 以上, 展现出显著的热稳定性能。基于该材料构建的 LEDs 发光器件在 30 mA 的驱动电流下呈现出优异的发光特性, 其色坐标分别为红光 (0.503, 0.276)、绿光 (0.340, 0.446) 和黄光 (0.380, 0.464)。

(2) 在 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料合成中, 引入油酸 (OA), 形成无铅单相的 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 钙钛矿纳米晶复合物。研究发现: Tb-O 配位键的形成, 增强了主发射峰位于 495 nm 处的宽带蓝光发射 (425 - 525 nm), 且在 375 nm 的紫外光 (UV) 激发下, 表现出 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的特征蓝光、绿光和红色发射, 从而获得 UV 激发的无铅单相白光材料。此外, 此复合物表现出优异的热稳定性能, 在 120 °C 下相对荧光强度约为 40 °C 时的 60% (495 nm)、70% (545 nm) 和 90% (594 nm)。通过计算得到复合物的荧光衰减寿命 τ 为 18.33 μs 。最后, $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 复合物与 UV-LED 芯片组装出色坐标为 (0.336, 0.333) 的白光 LED 器件, 与商用的白光色坐标接近。

(3) 采用一步水热法首次合成出无毒且具有立方萤石结构的 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶材料。由高分辨同步辐射衍射数据分析得到, $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶为立方萤石结构; 在 $\lambda = 394 \text{ nm}$ 紫外光激发下呈现 Eu^{3+} 离子的特征发射峰; 表现出极好的热稳定性能, 当温度高达 200 °C 时, $\lambda = 594 \text{ nm}$ 发射峰的相对荧光强度仍可以维持在 20 °C 下的 72% 左右, 且从 20 °C 升温到 200 °C 三次热循环后, 相对荧光强度相较于第一

次热循环后几乎未发生变化； $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在第一次和第三次热循环后的 XRD 特征衍射峰与 20 °C 完全相符；在 20 °C 和 180 °C 下 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的荧光衰减寿命分别为 2.10 ms 和 2.04 ms。基于此材料组装出与 UV-LED 芯片匹配的色坐标为 (0.632, 0.367) 的红光 LED 器件。

关键词：无铅，氟化物纳米晶， $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 调控，单相白光，LEDs 器件

SYNTHESIS AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD-FREE FLUORIDE NANOCRYSTALS

ABSTRACT

The lead-based chalcogenide nanocrystalline material CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) has shown promising applications in light-emitting diodes (LEDs), solar cells, and display technologies due to its high photoluminescence quantum yield (PLQY), tunable emission wavelength, and high color purity. However, its practical application faces two key challenges: First, lead (Pb), as a toxic heavy metal element, has potential risks to biological systems and environment. Second, the materials are prone to photodegradation when exposed to light, which significantly compromises device stability. In contrast, lead-free perovskite nanocrystalline materials not only eliminate heavy metal pollution by substituting toxic lead with eco-friendly elements, but also offer distinct advantages including high efficiency, low production costs, and structural design flexibility. Furthermore, their post-treatment waste exhibits minimal environmental hazards, thereby aligning with the core requirements of green and sustainable development. Consequently, advancing high-performance lead-free perovskite nanocrystalline materials holds critical strategic value for accelerating the industrial implementation of perovskite technologies.

This thesis focuses on developing stable and efficient lead-free fluoride perovskite nanocrystals with enhanced eco-compatibility. By employing rare-earth ions ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) as optical modulators and thermal stabilizers in KZnF_3 -based systems, we propose a novel dual-strategy approach combining matrix stabilization with lanthanide co-doping. This methodology establishes a groundbreaking framework for creating environmentally benign perovskite optoelectronic material with

exceptional thermal stability. During the synthesis of $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ lead-free perovskite nanocrystals, oleic acid (OA) was introduced to establish Tb-O covalent bonding, thereby boosting blue emission intensity at 490 nm and ultimately enabling the fabrication of white-light-emitting nanocrystals for single-phase LED applications. A novel lead-free $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ nanocrystal has been successfully synthesized for the first time, demonstrating excellent thermal stability and non-toxic characteristics for LED applications. The specific research contents are as follows:

(1) To develop non-toxic perovskite nanocrystals (PNCs) with enhanced thermal stability, this study investigated the optical performance modulation mechanisms and thermal stability enhancement strategies of rare-earth ion ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$)-doped KZnF_3 lead-free PNCs synthesized via a solvothermal method. Results demonstrated that the emission color can be tuned from red light ($\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, \lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}, \tau = 6.07 \mu\text{s}$), green light ($\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5, \lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}, \tau = 6.33 \mu\text{s}$) to broadband yellow light (490 - 704 nm, $\tau = 7.07 \mu\text{s}$) by adjusting the $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doping ratios. Remarkably, at the operational temperature of light-emitting diodes (LEDs, 127 °C), the luminescence intensities of red and green systems retained 78% and 68% of their initial values measured at 40 °C, respectively, while the main peak intensity of yellow light maintained over 76% retention, demonstrating remarkable thermal stability. The constructed LED devices exhibited excellent luminescent characteristics under a 30 mA driving current, with the Commission International de L'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates of red (0.503, 0.276), green (0.340, 0.446) and yellow (0.380, 0.464) respectively.

(2) The novel lead-free $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ complexes were synthesized through introducing oleic acid (OA) during the solvothermal synthesis of $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ perovskite. This synthetic strategy induces

the formation of Tb-O coordination bonds, significantly enhancing the broadband blue emission (425 - 525 nm) with a dominant peak at 495 nm in photoluminescence (PL) spectra. The synthesized $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ complexes exhibit characteristic blue, green, and red emission peaks of Tb^{3+} and Eu^{3+} ions upon excitation at 375 nm, thereby achieving a lead-free single-phase white light material through ultraviolet (UV) excitation. Additionally, these complexes demonstrate excellent thermal stability, retaining approximately 60% (495 nm), 70% (545 nm), and 90% (594 nm) of their relative PL intensity at 120 °C compared to 40 °C. The calculated lifetime of the complexes is 18.33 μs . Finally, the white-emitting $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ complexes are encapsulated on a ultraviolet (UV)-emitting chip to fabricate a white light-emitting diode (WLED) with Commission International de l'Eclairage (CIE) color coordinates at (0.336, 0.333), approaching ideal white-light emission.

(3) A novel lead-free $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs with non-toxic are synthesized for the first time using a facile and eco-friendly hydrothermal strategy. High-resolution synchrotron X-ray diffraction study indicates that $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs adopt a cubic fluorite structure with excess fluorine intercalated into the spare rooms in the lattice. The obtained $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs have characteristic emission peaks of Eu^{3+} ions excited by the wavelength of 394 nm. More importantly, the $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs show excellent thermal stability due to the small radius of F^- ions and its high lattice energy. The relative photoluminescence (PL) intensity at 594 nm retains approximately 72% of its initial value 20 °C when heated to 200 °C. Furthermore, the PL intensity shows negligible degradation after undergoing three consecutive thermal cycles between 20 °C and 200 °C. The lifetimes of $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs measured at 20 °C and 180 °C are calculated to be 2.10 ms and 2.04 ms, respectively. The red-emitting $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs are encapsulated on an ultraviolet (UV)-

emitting chip to fabricate red LED with color coordinates (0.632, 0.367).

Yihan Li (Chemistry)

Supervised by Honge Wu

KEY WORDS: Lead-free, fluoride nanocrystals, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ions modulation, single-phase white light, LEDs devices

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 无铅钙钛矿纳米晶材料的类型	3
1.2.1 AB(II)X ₃ 型无铅钙钛矿纳米晶	3
1.2.2 A ₂ B(IV)X ₆ 型无铅钙钛矿纳米晶	4
1.2.3 A ₂ B(I)B(III)X ₆ 型无铅钙钛矿纳米晶	6
1.2.4 A ₃ B(III) ₂ X ₉ 型无铅钙钛矿纳米晶	7
1.3 无铅钙钛矿纳米晶材料的制备方法	9
1.3.1 高温热注入法	9
1.3.2 高温固相法	10
1.3.3 水热/溶剂热法	11
1.3.4 共沉淀法	12
1.3.5 配体辅助再沉淀法	12
1.3.6 微波辐射法	14
1.4 无铅钙钛矿纳米晶材料的应用	15
1.4.1 太阳能电池	15
1.4.2 光电探测器	17
1.4.3 发光二极管	18
1.5 本论文的研究内容及意义	19
第 2 章 Eu ³⁺ /Tb ³⁺ 调控 KZnF ₃ 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能研究	21

2.1 引言	21
2.2 实验部分	22
2.2.1 实验药品与仪器设备	22
2.2.2 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的合成	23
2.2.3 基于 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的 LEDs 器件组装	24
2.2.4 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶结构表征与性能测试	24
2.3 结果与讨论	24
2.3.1 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的形貌与结构分析	25
2.3.2 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能分析	28
2.3.3 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的热稳定性分析	32
2.3.4 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的 LEDs 器件分析	33
2.5 本章小结	34
第 3 章 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的合成与光电性能研究	35
3.1 引言	35
3.2 实验部分	36
3.2.1 实验药品与仪器设备	36
3.2.2 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的合成	37
3.2.3 基于 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 WLED 组装	37
3.2.4 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的结构表征与性能表征	38
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的形貌与结构分析	39
3.3.2 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能分析	41
3.3.3 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的热稳定性分析	43
3.3.4 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 WLED 器件分析	44
3.4 本章小结	44

第 4 章 新型无铅 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的合成及其光电性能研究.....	46
4.1 引言	46
4.2 实验部分	47
4.2.1 实验药品与仪器设备.....	47
4.2.2 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的制备	47
4.2.3 基于 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的红光 LED 的组装.....	48
4.2.4 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的结构表征与性能测试	48
4.3 结果与讨论	48
4.3.1 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的形貌与结构分析	49
4.3.2 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的光学性能分析	51
4.3.3 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的热稳定性分析	51
4.3.4 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的红光 LED 器件分析.....	53
4.4 本章小结	54
第 5 章 总结与展望	55
5.1 全文总结	55
5.2 展望	56
参考文献	58
攻读学位期间发表的学术论文目录.....	75
致 谢	76

第 1 章 绪论

1.1 引言

钙钛矿纳米晶材料凭借它优良的光电性能，经问世就在光电领域脱颖而出，成为众多研究学者们所青睐的对象。在过去的十五年左右，金属卤化物钙钛矿纳米晶材料由于在太阳能电池^[1,2]、发光二极管^[3,4]、激光器^[5,6]、光电探测器^[7,8]等中的应用而掀起了一股研究热潮。然而，在其实际应用中却存在一些问题，特别是有机金属卤化物钙钛矿（OMHP）和有机-无机金属卤化物钙钛矿（HOIMHP）纳米晶材料的不稳定性。研究表明，金属卤化物钙钛矿纳米晶材料对氧和水都极其敏感，很容易在氧气的侵蚀下分解，因此有机基团在提高其光和热稳定性方面的表现差强人意^[9,10]。尽管大家为了提高材料的稳定性做了各种尝试和努力，但有机基团固有的不稳定性仍然阻碍了它们的实际应用。为了克服这些挑战，一种基于用无机阳离子取代有机基团的方法被提出。Protesescu 等成功合成了全无机卤化物钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶材料^[11]。在此之后， CsPbX_3 纳米晶材料由于其较好的稳定性、抗湿性和光电性能，迅速成为有前途的替代材料，在金属卤化物钙钛矿纳米晶材料的研究中脱颖而出。相较于 OMHP 及 HOIMHP 纳米晶材料， CsPbX_3 材料的环境稳定性使得其在太阳能电池、光电探测器以及发光二极管等领域有着巨大的应用潜力。Lv 等利用 CsPbX_3 纳米晶体材料，并借助高岭石薄片（KL）制备出了高度稳定的 CsPbX_3 纳米晶，并将其用于制造高效、稳定的白光发光二极管器件^[12]。Wang 等使用 CoBr_2 掺杂途径制备出了高质量和结晶性的 $\text{CsPb}_{0.998}\text{Co}_{0.002}\text{Br}_3$ 薄膜，提升原始 CsPbX_3 的钙钛矿太阳能电池的功率转换效率（PCE）。其研究表明， CoBr_2 掺杂后 $\text{CsPb}_{0.998}\text{Co}_{0.002}\text{Br}_3$ 薄膜远高于原始 PCE^[13]。

全无机金属卤化物钙钛矿纳米晶体结构为 ABX_3 ，其中 A 位是一价无机阳离子（如 Cs^+ ），B 位是二价金属阳离子（如 Pb^{2+} ），X 位是卤素阴离子（如 Br^- 、 I^- ）。从其晶体结构分析来看，A 位阳离子尺寸适配度要求比较高，如果尺寸不匹配，就容易使得晶格发生畸变，这样的话会削弱晶体结构稳定性，导致整个钙钛矿材料容易受外界环境影响，严重时破坏其结构。其次，卤离子在 CsPbX_3 纳米晶

材料中较为活泼,部分卤离子(如 I^-),在光照或者加热等条件下,容易挥发掉,进而也会影响纳米晶材料的稳定性^[14]。另外,如果合成材料的工作环境湿度较高,那么环境中的水分子很容易进入到 CsPbX_3 纳米晶格中,与其发生反应,也可能会破坏掉晶体结构,导致光电性能衰退^[15]。相较于 OMHP 及 HOIMHP 纳米晶材料, CsPbX_3 纳米晶材料稳定性有一定的提升,但 CsPbX_3 纳米晶材料这些固有的缺点,使其性能还是没能达到我们想要的预期效果。此外, CsPbX_3 纳米晶材料中含有铅元素,铅是一种有毒的重金属,并且有着生物蓄积趋势和很强的抗降解性^[16]。如果人体长时间接触含铅元素的材料,可能会给人体健康带来很大的危害,严重会使人的神经系统受到损害,且会引发贫血、免疫力低下以及肢体酸痛等不良反应^[17]。此外,含铅材料的废弃物处理如果不当,当其进入土壤和水体后会危害生态系统的平衡,例如:抑制植物的生长、破坏土壤的生物活性以及导致水中生物中毒死亡^[18-21]。这些对生态环境的影响最后还会通过食物链的循环回归到人类自身^[22]。因此,基于 CsPbX_3 纳米晶材料的不稳定性以及有毒铅元素的存在,开发无铅钙钛矿纳米晶材料不管是对人类长期发展还是对生态环境的保护都非常的重要。尽管在钙钛矿纳米晶材料的发展进程中, CsPbX_3 纳米晶材料的出现不可避免,我们也不能否认它的出现带给钙钛矿材料新的希望,但为了绿色可持续发展以及我们的后代,无铅钙钛矿纳米晶材料的开发已是必然趋势。

无铅钙钛矿纳米晶材料,是通过用无毒或低毒的金属元素(如: Sn 、 Bi 、 Ge)来代替铅元素,使得其在保持钙钛矿晶体结构的同时,还可以有效的避免铅元素的毒性污染^[23]。相较于 CsPbX_3 纳米晶材料,无铅钙钛矿纳米晶材料有着良好的生物相容性、低毒性、优异的光学性能以及电学性能等优点,这些优势使其能够在能源领域(如:太阳能电池、光电催化)、光电子领域(如:光电探测器、发光二极管)以及传感器等领域有着广泛的应用。Tambwe 等着眼于无铅钙钛矿纳米晶材料在湿度传感中的应用,概述了理解传感性能所必需的基本机制和电荷传输特性,并提出了新的基于无铅钙钛矿纳米晶结构的传感器潜在建议^[24]。Bhaumik 等综述了无铅金属卤化物钙钛矿(LFHP)材料的最新进展,并主要关注了这些材料单晶和纳米晶的生长过程,还了解了钙钛矿晶体结构是怎样影响其基本性质。另外,该研究还讨论了 LFHP 在各个应用领域的当前进展和未来发展^[25]。近年来,发光二极管(LED)因其高发光效率、寿命长、低功耗以及显色优良等

优点，被广泛应用于我们的日常生活中（如：家庭、商业、医疗照明等）^[26, 27]。基于无铅钙钛矿纳米晶材料的各种优异的性能，将其用于改善发光二极管(LED)性能的研究具有重要意义^[28, 29]。

1.2 无铅钙钛矿纳米晶材料的类型

全无机金属卤化物钙钛矿纳米晶材料的毒性与不稳定性等问题严重阻碍了纳米晶材料的商业化发展^[30]，无铅钙钛矿纳米晶材料开发与研究的主要目的是解决传统钙钛矿纳米晶材料的毒性问题。同时，还能够保持铅基钙钛矿纳米晶材料的优异光电性能。为此，替换其中的 Pb^{2+} 是最简单直接解决方法，基于无铅钙钛矿纳米晶材料的晶体结构，可将其分为： AB(II)X_3 ； $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ ； $\text{A}_2\text{B(I)B(III)X}_6$ ； $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 等几种类型^[31]（图 1-1）。

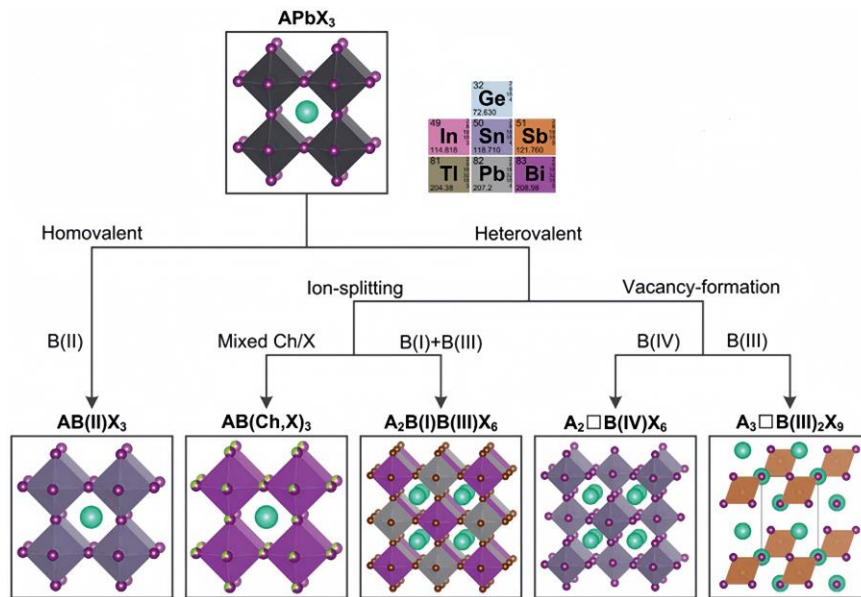


图 1-1 无铅钙钛矿纳米晶材料的不同类型^[31]。

Figure 1-1 Different types of lead-free perovskite nanocrystalline materials.

1.2.1 AB(II)X_3 型无铅钙钛矿纳米晶

AB(II)X_3 型无铅钙钛矿纳米晶材料的结构由三个部分组成，其中 A 位是无机金属阳离子，B(II)位是用来替换有毒元素 Pb^{2+} 的位置，所替换元素为二价金属阳离子，如： Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等。而常用的有 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} ，这是由于其不仅拥有与 Pb^{2+} 相同的电荷，还与 Pb 元素处于相同的主族，这两个相同点的优势使得

替换后的适配度比较高,不会使替换后的钙钛矿材料的晶格与结构发生畸变,故而 ASnX_3 型卤化物被研究的最早。由于 Sn^{2+} 的替换不仅降低了铅基钙钛矿纳米晶材料的毒性,其带隙可调节范围与载流子迁移率都要远优于传统的铅基钙钛矿纳米晶材料^[32]。Yuan 等通过 SCAPS-1D 模拟软件来提高 CsSnX_3 全无机钙钛矿太阳能电池的效率。研究发现,优化后的 CsSnX_3 中的卤素元素可以显着提高器件性能,为高效全无机钙钛矿太阳能电池的开发提供有价值的理论指导^[33]。Wang 等人全面地综述了全无机锡基钙钛矿材料在相应太阳能电池器件应用中的最新研究进展,并总结了此类太阳能电池当前的挑战和未来的研究方向^[34]。Liu 等通过第一性原理计算研究了 12.5% Mn 掺杂 CsSnX_3 钙钛矿系统的结构稳定性和光电性质。研究了 $\text{CsSn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{X}_3$ 钙钛矿的光学性质,包括吸收系数、消光系数、反射率和折射系数,为下一代无铅低毒光电和光伏材料与器件的设计提供了理论支持^[35]。Zhang 等研究了无机钙钛矿 CsSnX_3 材料的能带和光电性质,从缺陷角度论证了 Sn 和 Ge 作为 Pb 替代元素的优点^[36]。Ge 元素掺杂的 CsGeX_3 材料由于稳定性较高、强吸收与弱反射率等优点,也对其进行了广泛的研究。Nguyen 等人使用第一性原理计算来研究 CsGeX_3 材料的最优几何结构、电子能带结构、电荷密度分布等性质,发现这些材料呈现出丰富而独特的物理化学现象,有助于理解太阳能电池和其它光电材料的各种现象^[37]。Men 等采用简单的水热法合成了 CsGeX_3 材料,并通过改变卤化半胱氨酸铵盐配体的浓度实现了尺寸控制,其观察到的形态有金字塔形,六角形和球形等,最后成功地将 Mn^{2+} 掺杂到 CsGeX_3 晶格中,其掺入量高达 29%,该研究结果为无铅卤化物钙钛矿系列产品引入了新成员,并为其在光电设备中的使用奠定了基础^[38]。虽然 Sn^{2+} 、 Ge^{3+} 与 Pb^{2+} 出自同一主族,且所带电荷相同,但其稳定性不高,容易被空气氧化为 Sn^{4+} ,因此在其应用中效果大打折扣。

1.2.2 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 型无铅钙钛矿纳米晶

根据我们之前的调查研究,采用二价金属阳离子来替换有毒铅元素的策略存在很大的弊端,二价阳离子有被氧化成四价离子的风险(如: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$),使得影响所制备无铅钙钛矿纳米晶材料的稳定性。因此,寻求性能更加稳定的替换离子是很有必要的。在 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 型钙钛矿结构中,采用直接引入四价的金属阳离子

子（如： Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Te^{4+} 、 Ti^{4+} 等）来替换 2 个有毒 Pb^{2+} 策略。这些 B(IV) 位金属阳离子可以和 X 位的卤素离子通过离子键结合形成六面体配位结构，而 A 位离子则填充在这些六面体之间，形成三维框架。这样的结构不仅保证了无铅钙钛矿纳米晶材料的稳定性，还使其有着良好的光电性能。同时，通过强离子键和刚性晶格进一步提升 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 型钙钛矿纳米晶材料在环境中稳定性。

传统的双钙钛矿它的化学式为 $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}_6$ ，其中 B^{I} 和 B^{II} 是两种不同的金属阳离子，交替排列在 B 位（如： $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ），形成有序的结构。而在 $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 型钙钛矿结构中，只用了一个四价 B(IV) 阳离子，这时在 B 位会存在一个阳离子空位，这种结构可以看作是传统双钙钛矿的一种变体，其中原本由两种 B 位阳离子占据的位置被一个四价阳离子和空位交替占据。因此， $\text{A}_2\text{B(IV)X}_6$ 型钙钛矿纳米晶也被称为空位有序双钙钛矿纳米晶^[39, 40]。这种空位有序双钙钛矿纳米晶的优势是既保持了钙钛矿的框架，又解决了二价阳离子的氧化问题，因此，这种纳米晶材料在后续的发展中有着更为广泛的应用前景。Soares 等系统地研究了空位有序钙钛矿材料（VODP）随温度变化的光学特性，分析并揭示了室温下强烈的电子声子（EP）耦合并且观察到 EP 相互作用诱导自陷激子（STE）的形成，这是其光致发光的主要来源。深入探究了 EP 耦合对多声子散射和 STE 出现的影响，该研究对光捕获应用的 Cs_2SnBr_6 基纳米晶材料的设计做出了指导^[41]。Dehingia 等首次探究了空位有序的 Cs_2SnI_6 纳米晶体作为光吸收剂在太阳能电池应用中的潜力，为碱金属离子调节的无铅全无机钙钛矿纳米晶材料的稳定光伏应用提供了新的见解^[42]。Ju 等人合成了基于碲（Te）的双钙钛矿（ A_2TeX_6 ）材料，并将其作为光电器件的潜在活性材料。由于该材料具有可调节的带隙、低陷阱密度和高迁移率，故而是光电探测器和串联太阳能电池的理想材料。研究发现， A_2TeX_6 钙钛矿纳米晶材料在环境条件下相对坚固，至少可稳定两个月，没有任何相变迹象，表明该材料有着特别优良的稳定性^[43]。Liu 等报告了一种具有激发波长依赖型的空位有序双钙钛矿，通过调整其激发波长，获得了不同类型的白光发射^[44]。Jiang 等人通过化学浴沉积法合成了一种 Cs_2SnI_6 粉末，并研究了材料的晶相、形态和振动等特性。此外，他们研究发现，该材料的晶相和形态可以在相对湿度较高的空气中保持一周甚至一个月。热稳定性测量表明 Cs_2SnI_6 材料在高达 270 °C 时是稳定的，高于该温度时会分解为 CsI 和 SnI_4 。这些结果为 Cs_2SnI_6

材料进一步应用于更稳定的太阳能电池奠定了基础^[45]。Kavanagh 等合成了基于 Ti 的空位有序卤化物钙钛矿 (A_2TiX_6) 纳米晶材料, 由于 A_2TiX_6 材料固有的光学特性, 其实验与理论之间有着差异。他们揭示了强激子效应是理论与实验之间这种差异的根源, 并认为这是低结构维数和能带局域化的结果。这些发现对这些化合物的光电应用具有重要意义, 同时也强调了材料设计策略中化学替代的前沿轨道特征的重要性^[46]。Habib 等以第一性原理详细的研究了立方无铅双钙钛矿 K_2SnX_6 纳米晶材料的基本结构、电子、光学和热电性质。结果表明所有结构都表现出良好的机械稳定性和延展性。这些钙钛矿的优异结构在能源转换和太阳能电池技术方面显示出巨大的潜力^[47]。Liu 等合成了钛基卤化物钙钛矿 (A_2TiBr_6) 纳米晶材料, 该材料有着高稳定性, 且也是一种延展性材料, 适用于单结太阳能电池。经研究发现, 在 8.66 GPa 的压力下, A_2TiBr_6 纳米晶材料有着理想的带隙值, 并且这种材料也是动态稳定的。 A_2TiBr_6 纳米晶材料在整个可见光范围内表现出较高的光吸收系数^[48]。

1.2.3 $A_2B(I)B(III)X_6$ 型无铅钙钛矿纳米晶

前面我们集中讨论了用四价金属阳离子替代二价铅离子所形成 $A_2B(IV)X_6$ 型结构。下面我们介绍 $A_2B(I)B(III)X_6$ 型无铅钙钛矿纳米晶。传统钙钛矿纳米晶是 ABX_3 结构, 而在 $A_2B(I)B(III)X_6$ 结构中有两种不同价态的 B 位阳离子, 这两种离子有序交替占据 B 位, 形成结构双重复单元, 其排列方式长程有序交替, 因此也称其为双钙钛矿。例如: 在 $Cs_2AgBiBr_6$ 结构中, Ag^+ 和 Bi^{3+} 交替占据 B 位, 形成有序结构, 该结构的优点是在维持电荷平衡的同时还能使其保持钙钛矿纳米晶的基本框架^[49, 50]。与空位有序钙钛矿纳米晶相比, $A_2B(IV)X_6$ 型结构强调 B^{4+} 阳离子与空位交替排列来实现电荷平衡。而双钙钛矿 ($A_2B(I)B(III)X_6$) 型结构重在体现两种 B 位阳离子的共存。在双钙钛矿纳米晶结构中 B(I)位通常是一价金属阳离子 (如 Ag^+ 、 Na^+), B(III)位为三价金属阳离子 (如 Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Sb^{3+})。这两种离子在 B 位的有序排列, 能够形成与传统钙钛矿材料相类似三维网络结构, 且 B(I)和 B(III)阳离子各自与 6 个卤素离子形成形成 $[B(I)X_6]^{5-}$ 和 $[B(III)X_6]^{3-}$ 八面体。这两种八面体会以共顶点或者共边形成连接, 构成具有周期性且有序的骨架结构。 A^+ 阳离子则处在八面体间隙, 来稳定其晶格并调节带隙。相较于传统的 ABX_3 型

钙钛矿与空位有序钙钛矿，双钙钛矿有着高稳定性、可调节带隙以及低载流子迁移率等优点，有望在紫外探测、X 射线成像以及 LED 等领域实现商业化应用。Yu 等人采用一步溶剂热法，设计了一系列 Al^{3+} 合金化的 $\text{Cs}_2(\text{Na}/\text{Ag})\text{BiCl}_6$ 材料。研究表明， Ag^+ 能够有效的增强材料的发光性能，并且将光致发光量子效率 (PLQY) 从 0.46% 增加至 25.11%，而 Al^{3+} 的掺入，又继续提升 PLQY 至 31.39%。这是由于 Al^{3+} 可以提高 $\text{Cs}_2(\text{Na}/\text{Ag})\text{BiCl}_6$ 的自捕获激子密度和辐射跃迁速率所致。该研究使用密度泛函理论 (DFT) 计算解释了 Ag^+ 和 Al^{3+} 取代 Na^+ 和 Bi^{3+} 的带隙趋势。最后还进行了稳定性实验，将所制备的钙钛矿材料放置在环境中 30 天后仍其能保持良好结构和原来的 PL 强度，表明该样品有着优异的结构和发光稳定性^[51]。Volonakis 等提出了一类新的卤化物双钙钛矿材料，其中 B(I) 和 B(III) 阳离子分别是 Ag^+ 和 In^{3+} ，通过一系列的计算和预测成功合成了双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ 。在其研究过程中，发现该化合物具有光敏性，在紫外线照射下可逆地从白色变为橙色。他们还根据 Goldschmidt 规则对 $\text{Cs}_2\text{InAgX}_6$ 及其混合卤化物的稳定性进行了实证分析，此混合卤化物的合成将为开发具有直接和可调带隙的无铅双钙钛矿开辟道路^[52]。Zi 等采用溶液可加工再结晶法合成了 Sb^{3+} 和 Gd^{3+} 共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿微晶 (DPMC)，此微晶发高效的红光、远红光和近外光。其中， Sb^{3+} 离子掺杂不仅将未掺杂的 DPMC 的发射峰位置从 600 nm 调节到 670 nm，而且将 PL 量子产率提高了 37 倍。而 Gd^{3+} 离子的进一步掺杂提高其 PL 量子产率为 40.8%，是未掺杂样品的 81.6 倍。最后，通过耦合 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$: Sb^{3+} 、 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$: Sb 、 Gd ，并将其涂覆在 365 nm 的紫外芯片上，组装了 LED 器件。该 LED 有着多色发光，可以满足植物生长的整个过程。这项研究为制备有效的植物照明 LED 提供了新的思路^[53]。

1.2.4 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 型无铅钙钛矿纳米晶

$\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 型无铅钙钛矿纳米晶属于缺陷有序型钙钛矿，其化学通式中的 B(III) 是指三价金属阳离子（如 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 In^{3+} ），A 为正一价阳离子（如 Cs^+ 、 MA^+ ），X 位是负一价卤素阴离子。 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 钙钛矿，是由三个 A^+ 阳离子、两个 B^{3+} 阳离子与九个 X 阴离子之间的共同作用来实现电荷平衡，在其结构中存在 1/3 的 B 位空位^[54]。 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 型钙钛矿纳米晶在其结构方面属于低维钙钛矿衍

生物。首先，三价阳离子与卤素负离子之间可以形成 $[\text{BX}_6]^{3-}$ 八面体，该八面体可以以共边或共角形式进行连接，形成二维层状网络。而此时 A^+ 阳离子会填充在层间，以静电相互作用来稳定纳米晶结构。其次， B^{3+} 阳离子与卤素负离子也有可能形成比较离散的双八面体簇 ($[\text{B}_2\text{X}_9]^{3-}$)，在这种情况下 A^+ 阳离子会分布在簇周围。因此 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 型钙钛矿纳米晶可分为二维层状结构和二聚体零维结构^[55,56]。相较于其他几种类型的钙钛矿纳米晶材料，这种低维钙钛矿纳米晶的结构在稳定性方面比三维的要更好、其对高温、湿度的抗性也更高，在未来各种领域的应用方面效果更佳。Fan 等将具有高亲氧性的三价钌离子 (Ru^{3+}) 掺杂到无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (CBB) 的晶格中，防止活性氧 (ROS) 和水 (H_2O) 渗透到 CBB，以此来提高钙钛矿结构的稳定性。并且评估了在有 O_2 和 H_2O 时掺杂 Ru^{3+} 的 CBB (Ru-CBB) 对硫化物选择性氧化的光催化性能。Ru-CBB 将一系列硫化物 (38 个实例) 转化为相应亚砷的产率非常优异。在这个过程中，Ru-CBB 至少被回收了 5 次，而其晶体结构没有发生变化。与原始 CBB 相比，Ru-CBB 的光催化活性增强，这是因为它的价带位置更正，形成 ROS 的效率更高。机理研究表明，两种反应途径 (分别以 H_2O 和 ROS 为主) 参与了命名转化。在前者中， H_2O 是同位素标记实验确定亚砷形成的重要氧源^[57]。Guo 等通过使用第一性原理 GW 计算，发现了 3 种二维 (2D) 111 型无铅铟基卤化物钙钛矿 ($\text{Cs}_3\text{In}_2\text{X}_9$)，其具有无毒环保、更高的结构稳定性以及优异的带隙等优点，为设计无毒，稳定和高性能的光伏和发光器件铺平了新途径^[58]。Hai 等人通过简单的热注入法合成了不同形态的无铅钙钛矿纳米晶 ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$)。将其制备的纳米晶用于光催化还原二氧化碳，在可见光 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$, 300 W Xe lamp) 照射下，于 3 h 内实现了 $14.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的总电子产率。此研究为无铅钙钛矿在光催化 CO_2 还原中的应用提供了思路^[59]。Ahmad 等制备了碘化铯锑钙钛矿纳米晶材料 ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$)，通过 XRD 证实了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 材料的相位和纯度。通过扫描电镜观察了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 材料的结构表面，并利用 XPS 测定了该材料的元素组成。此外，研究了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 材料在制氢应用中的光催化特性。实验结果表明， $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 钙钛矿材料的制氢效果极佳，达到 $804.54 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，且稳定性高达 50 h^[60]。

1.3 无铅钙钛矿纳米晶材料的制备方法

基于金属卤化物钙钛矿纳米晶材料的不稳定性以及含 Pb 元素所导致的毒性, 引发了替换铅元素研究无铅钙钛矿纳米晶的热潮。当今, 制备无铅钙钛矿纳米晶的方法层出不穷。每种制备方法的出现都是根据目标材料的性能要求和它即将所应用的领域(如太阳能电池、LED 器件等)来展开研究的。到目前为止, 已经出现的比较常见合成方法有高温热注入法、高温固相法、水/溶剂热法、共沉淀法、配体辅助再沉淀法以及微波辅助法等等。下面我们将这几种方法做个详细介绍。

1.3.1 高温热注入法

高温热注入法是将前驱体溶液快速注入到高温反应体系中, 通过其快速的反应形成过饱和溶液, 使得纳米晶开始生长并成核。之后, 通过降低温度或者调节配体的浓度来减缓或终止其反应, 如图 1-2 所示。这种方法经常用在铋基、锡基、锑基等无铅钙钛矿纳米晶材料的合成中, 它的优点是能够控制结晶的过程、提高结晶的质量等, 比较适合用来制备尺寸均匀、结晶性良好的无铅钙钛矿纳米晶材料。例如: Liu 等人采用高温注入法合成了一种零维纳米晶材料 (Cs_2ZrCl_6), 该纳米晶的 PLQY 高达 75.6%, 之后又向这种纳米晶的晶格中加入了微量的镧系离子, 以此建立了从自捕获激子 (STE) 到各种 Ln^{3+} 离子 (如: Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Pr^{3+}) 的有效能量转移通道, 可以实现多色发光。研究还发现, 当 Zr^{4+} 离子充当该纳米晶的掺杂剂时, 随着 Ln^{3+} 浓度的增加, 发生了从立方相 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ 到单斜相 $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6:\text{Zr}^{4+}$ 的相变。此项研究为提升钙钛矿纳米晶结构提供了新的思路^[61]。另外, Wu 等利用简单的热注入法成功合成了一种铯银溴化铋 ($\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$) 量子点。并对该量子点进行了一系列表征, 探究结果表明, 该量子点对有机染料和抗生素在乙醇中的降解有着良好的可见光光催化活性。该研究为有选择的去除乙醇中的多种有机污染物提供了一种新型光催化剂^[62]。还有, Yuan 等以 KI 为金属添加剂, 以高温热注入法合成了一种发蓝光的无铅 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶材料 (NCs)。研究表明, 当体系中 KI 的含量为 8% 时, 该材料的 PL 量子产率高达 97.2%, 比以往的都要高。此外, 通过使用该 NCs 作为下转换发光材料与太阳能电池相结合, 还提高了紫外线能量的利用率, 使得太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 提高了约 0.5%。因此, 全无机金属卤化物钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5:\text{K}^+$ 纳米晶在未来的电致发光

和光伏应用中具有巨大的潜力^[63]。尽管高温注入法有着广泛的应用，但其也有着一定的局限性。例如：在反应过程中需要用到惰性气体，对反应设备的要求比较高。此外，由于注入过程的温度变化特别大，可能会导致前驱体分解或反应不完全，使材料性能降低。



图 1-2 高温热注入法合成 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ NPLs 与 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ NRs 钙钛矿材料的示意图^[55]。

Figure 1-2 Schematic diagram of synthesizing $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ NPLs and $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ NRs perovskite nanocrystals using high-temperature thermal injection method.

1.3.2 高温固相法

高温固相法是指固态的反应物在高温的条件下发生化学反应直接合成无铅钙钛矿纳米晶材料的方法。其核心是由于温度过高，这些固体反应物之间的晶格振动增强，并且离子之间的扩散能力也加大，使得这些离子之间克服彼此的相互作用力，按照无铅钙钛矿纳米晶的结构进行排列，最后形成稳定的纳米晶体。例如：Wu 等采用高温固相法合成了 Er-Ho 和 Yb 共掺杂的无铅双钙钛矿 $\text{LaMgTiO}(\text{LMTO})$ 荧光粉。利用 XRD 和 FE-SEM 分析了该荧光粉的相纯度和形貌。系统的研究了 LMTO: Er-Ho-Yb 荧光粉在 980 nm 激光照射下的近红外-II (NIR-II) 发光特性，还基于源自 Er 的 I 能级和 Ho 的 I 能级的非热耦合能级设计了 NIR-II 荧光温度计。此外，与可见温度计 (LMTO: Er-Yb 和 LMTO: Ho-Yb) 相比，NIR-II 温度计提供更好的温度测量能力和穿透深度。该研究结果表明，NIR-II 温度计的范围更广、灵敏度更高。为 NIR-II 体温计的设计和优化提出了新的思路^[64]。Sun 等通过高温固相法合成了一种双钙钛矿化合物 $\text{Cd}_2\text{CaTeO}_6: x\text{Dy}^{3+}$ ，并研究该化合物的相纯度、颗粒形态、元素组成和光学性质。研究结果表明，所制备的荧光材料具有较高的相纯度，并且在 576 nm 处出现了黄色发射峰。在

$\text{Cd}_2\text{CaTeO}_6$: Dy^{3+} 荧光粉中, Dy^{3+} 作为掺杂发光中心进入 $\text{Cd}_2\text{CaTeO}_6$ 晶格, 其发光行为很容易受到 Dy^{3+} 含量的影响。此外, 该荧光粉的热稳定性也表明其有望应用于白光 LED (W-LED) [65]。He 等采用高温固相法合成了一系列 Sm^{3+} 激活的 Sr_2YTao_6 : Sm^{3+} 双钙钛矿结构荧光粉。深入解释了该荧光粉的结构、形态和温度依赖性特征, 并验证了该材料有着良好的热稳定性。同时, 研究表明, 这种荧光粉还具有良好的抗色变能力。最后, 该研究利用 Sr_2YTao_6 : Sm^{3+} 材料制造出了性能较好的暖白光发光二极管 [66]。虽然高温固相法的合成工艺较为简单且适合大规模生产。但也有着一定的局限性, 高温固相法在其合成的过程中对温度的要求特别严格, 过高或者过低都会影响所合成钙钛矿纳米晶材料的结构与性能, 且因为参与反应的都是固体, 反应时间会比较长, 生产效率不高。

1.3.3 水热/溶剂热法

水热法和溶剂热法是制备无铅钙钛矿纳米晶材料常用的两种合成方法, 是以水或有机溶剂作为反应介质而产生新物质的反应。此合成方法的优点是可以在相对较低的温度下 ($100 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$) 合成钙钛矿纳米晶, 并且合成的纳米晶纯度较高, 粒径分布均匀。Cao 等通过水热法合成出 Sb^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺杂的具有单晶八面体结构的既有可见光又有近红外光的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿材料 (图 1-3), 量子产率达到 20% [67]。此外, Zhou 等采用水热法制备了无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 单晶, 通过改变水热反应的时间, 可以调控该钙钛矿晶体的尺寸在 $5 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。该 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 单晶具有优异的抗湿、光和热稳定性, 在光伏和其他光电应用中显示出巨大的潜力 [68]。

由于水热/溶剂热的反应工艺简单, 合成的产物尺寸均匀、样品纯度高, 符合绿色环保的发展理念。因此, 是目前合成无铅类钙钛矿的主要方法之一。

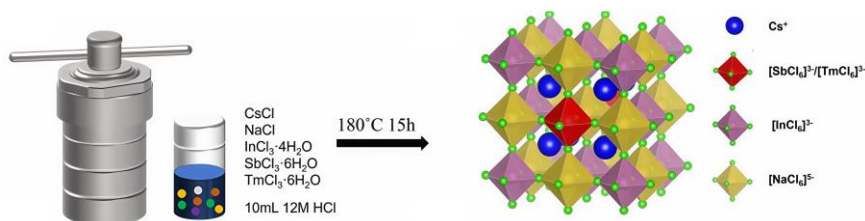


图 1-3 利用水热合成法制备 Sb^{3+} 、 Tm^{3+} 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿材料的示意图 [67]。

Figure 1-3 Schematic diagram of Sb^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ double perovskite material prepared by hydrothermal synthesis method.

1.3.4 共沉淀法

共沉淀法通常涉及将两种或多种可溶性盐溶液的混合，通过改变反应条件（如 pH、温度、离子浓度等）使其同时沉淀，合成所需要的目标化合物。对于无铅钙钛矿纳米晶材料来说，将含有金属阳离子和卤素阴离子的两种或者多种可溶性盐溶液一起混合，通过控制溶液中的离子浓度和沉淀条件，让体系中的金属阳离子与卤素阴离子同时沉淀形成想要合成的无铅钙钛矿纳米晶材料。共沉淀法操作起来比较简单，不需要复杂、危险的设备，也不需要高压高温等反应条件，在常温、常压下就可以进行反应。例如：Li 等采用共沉淀法在室温下合成了 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Mn^{2+} 三掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 。通过 980/1550 nm 红外光和 365 nm 近紫外光的照射，实现了高效的绿色上转换和橙红色下转换发射。此外，还研究了可能存在的机制以及从 Er^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量转移，并利用一些荧光安全图案来展示 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 在防伪和隐藏重要信息方面的潜在应用^[69]。Zhao 等人通过共沉淀法合成了铈掺杂的钙钛矿粉末（SDPP），基于这种粉末多色发射的特性，提出了一种多级信息加密方法。该研究合成的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}$ 、 $\text{Cs}_2\text{KInCl}_6:\text{Sb}$ 和 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Sb}$ 分别表现出亮蓝色、青色和橙色的宽带发射。当不同的 SDPP 混合时，特定 SDPP 传输的信息被加密。通过选择相应的窄带滤波器就可以可解密其中所传递的重要的信息。然后，基于这种多通道选择方案，该研究演示了具有更高安全性的加密快速响应码。此外，三种类型的 SDPP 表现出三种不同的水触发发光切换行为。由 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}$ 代表的机密信息可以通过简单的喷水后干燥来擦除以及恢复。而绿色发射采集到的信息会被水分永久擦除，这从根本上避免了信息泄露。因此，这三种铈掺杂的钙钛矿粉末可以用来设计不同的加密方式来满足各种加密要求。多色和刺激响应发光在很大程度上丰富了光信息加密的灵活性，使安全性和保密性更上一个台阶^[70]。共沉淀法的缺点是在沉淀的过程中晶核生长的速度不好控制，容易导致产物的颗粒尺度不均匀。其次，与高温固相法和水热/溶剂热法相比，此方法的结晶度不理想。并且在其沉淀的过程中还容易发生团聚现象，影响纳米晶材料的光电性能以及后续的应用。

1.3.5 配体辅助再沉淀法

配体辅助再沉淀法是一种常用于合成纳米晶体的方法，特别是对于无铅钙钛

矿纳米晶材料。这种方法首先将合成无铅钙钛矿纳米晶的前驱体在良性溶剂中溶解，然后向其快速加入不良溶剂，降低前驱体溶解度的同时促使其发生聚集形成沉淀，最后让其结晶形成无铅钙钛矿纳米晶，其操作步骤如图 1-4 所示。其中，配体在这个过程中是与前驱体离子发生反应，用来调节前驱体的溶解度和反应活性，还可以吸附到所生成的钙钛矿纳米晶体表面，起到稳定无铅卤化物钙钛矿纳米晶体的作用，从而实现对纳米晶体尺寸、形状以及结构的调控。此法的优点是反应条件温和，室温下就可以进行、可以控制纳米晶体的形貌与尺寸且荧光效率较高。例如：Rajeevan 等人通过配体辅助再沉淀方法合成了一种高效、无铅、经济且稳定的 $\text{Cs}_2\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$ 钙钛矿纳米晶体 (PNC)，并将其作为一种荧光探针用来检测硝基炸药和其他小有机化合物。研究结果表明，该探针对硝基苯表现出较高的选择性，最低检测限为 57.64 nM。而在其继续添加 32 μM 硝基苯后，荧光发射强度急剧猝灭。经过探究机理，分析可能是荧光共振能量转移所导致。该研究还测试了此荧光探针检测实际水样中硝基苯的能力，得到了 93%-98% 的良好回收率，最后，为了方便日常生活中的检测更加方便，该研究人员还设计了一种荧光试纸条，来目测硝基苯，因此，该探针成为硝基苯检测的优秀传感器^[71]。还有，Wang 等人通过配体辅助再沉淀方法合成无铅锑基钙钛矿纳米晶体 ($\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs)。实验发现，当在 375 nm 波长下激发时， $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs 表现出强烈地蓝色发射，并在 423 nm 处有一个最大发射峰。该研究还发现了一个有趣的现象，就是微量的水的存在很明显地增加了的荧光强度。基于此发现，利用 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs 材料，开发了一种检测痕量水的开启型荧光纳米传感器。后续研究发现， $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs 在 423 nm 处的荧光强度增加与含水量在 0.1%~4.0%

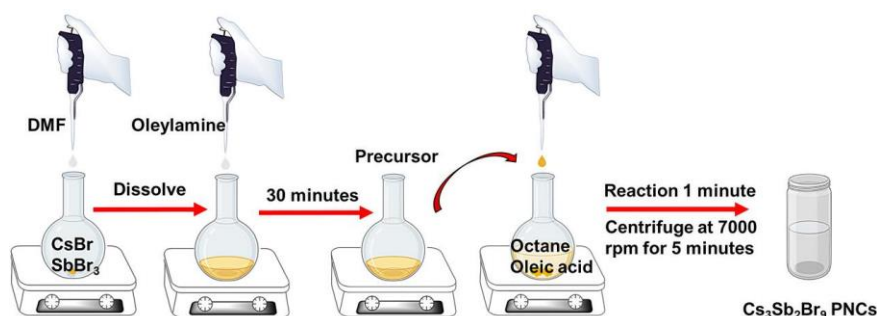


图 1-4 采用配体辅助再沉淀法制备 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs 的具体操作示意图^[72]。

Figure 1-4 Specific operation diagram of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PNCs prepared by ligand assisted reprecipitation method.

范围内呈现出良好的线性关系，检测限为 0.033% (v/v)。最后，该纳米传感器的已成功用于检测各种商业有机溶剂中的水含量，并取得了令人满意的结果^[72]。配体辅助再沉淀法的不足之处是需要选择合适的良溶剂和不良溶剂体系，可供选择的范围比较窄。其次，配体虽然在反应的过程中起到不可或缺的作用，但反应结束可能会有一部分的残留进入晶体结构，影响无铅卤化物钙钛矿的性能。

1.3.6 微波辐射法

微波辐射法是一种利用微波的高频电磁场作用，加速反应体系中的溶剂分子或者前驱体分子发生化学反应的一种简便方法。这种方法对于无铅钙钛矿纳米晶的合成来说有很大的优势，不仅可以加速原料的反应时间，还可以促进钙钛矿晶核的形成和晶体生长，换句话说就是可以更快地形成较均匀的无铅钙钛矿纳米晶材料。和其他几种合成纳米晶材料的方法相比，此法最突出的优点是能够在较短时间内达到反应所需要的温度，缩短其合成时间，提高合成效率。其次，微波加热属于内加热方式，其优点是可以使体系内外同时升温，加热均匀性好。例如：Pan 等人，使用简单的微波辐射法合成了一种无毒且稳定的全无机 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{NCs}$ ，其制备过程如图 1-5 所示。所制备的纳米晶材料在 434 nm 和 460 nm 处发明亮的蓝光， $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的 PLQY 从 8.47% 提高到 35.8%，探究发现，这是由于 BiOBr 对表面陷阱态的有效钝化。此外，通过在 365nm GaN LED 芯片上涂覆 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9\text{NCs}$ /二氧化硅复合材料制造出了蓝色发光二极管(LED)。这项工作为制备无铅钙钛矿纳米晶提供了一条新的合成路线，并显示出了它们在固态照明中的应用前景^[73]。此外，Reyes-Francis 等人采用微波辐射法合成了 Cs_2TiBr_6 空位有序双钙钛矿。在其制备过程中溶剂的选择起着至关重要的作用，与以前的报告相比，此法

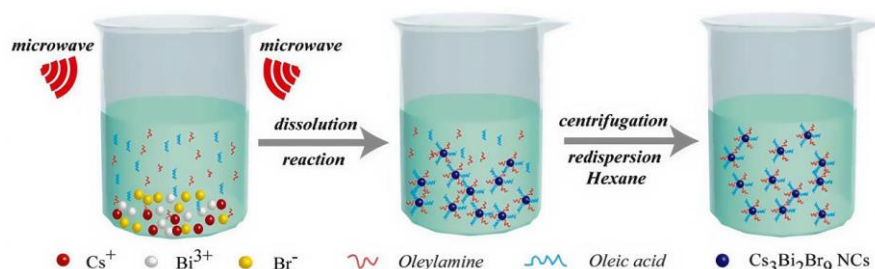


图 1-5 微波辐射法制备 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 纳米晶的合成过程示意图^[73]。

Figure 1-5 Schematic diagram of the synthesis process of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ nanocrystals prepared by microwave radiation method.

不仅降低了钙钛矿材料生产过程中的能源成本,还使得所制备的固体有着良好的稳定性^[74]。此法也存在着一些缺点,例如:设备成本高、不适合一些对微波吸收能力较弱的体系以及危险系数比较大。

1.4 无铅钙钛矿纳米晶材料的应用

相较于传统的全无机金属钙钛矿纳米晶的不稳定性以及毒性的限制,无铅钙钛矿纳米晶材料的出现,极大的推动了钙钛矿这一领域的发展,使其商业化成为现实。无铅钙钛矿纳米晶具有无毒、可调节带隙、高的吸收系数和优异的光电性能等优点,在很多领域有着重要的应用。例如:在能源领域,无铅钙钛矿纳米晶材料可用于太阳能电池,这是由于该纳米晶材料成本低并且制备工艺简单,有很多大的潜力来代替传统的硅基太阳能电池材料,推动利用太阳能来进行发电的全面普及和快速发展。此外,在能源领域还可用于固体燃料电池,这是由于无铅钙钛矿复合氧化物具有良好的离子导电性和热稳定性。因此,可以作为固体燃料电池的电解质材料,提高电池的性能,降低成本。在光电领域,无铅钙钛矿纳米晶材料可以应用在发光二极管和光电探测器中。在传感领域,无铅钙钛矿纳米晶材料可以被用作湿度传感器和气相传感器等等。

1.4.1 太阳能电池

太阳能电池是一种利用太阳光直接发电的光电半导体薄片。其发电过程是当太阳光照射在太阳能电池上,当光子能量大于等于半导体带隙时,其能量会传递给半导体薄片中的电子,使得价带电子跃迁至导带,形成自由电子和空穴。之后,在 p-n 结内建电场驱动下,自由电子向 n 型区(阴极)、空穴向 p 型区(阳极)迁移,形成电势差。在这时,将太阳能电池与外部电路连接,在该电势差的作用下,就会形成电流,进而实现了将太阳能转化为电能。截止目前,太阳能电池有晶体硅太阳能电池、薄膜太阳能电池、有机太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池等等。钙钛矿纳米晶材料因其合适的能带结构,可以很好地吸收太阳光中的可见光和近红外光,将光能转化为电能。因此,钙钛矿太阳能电池有着广泛的应用^[75,76]。Huang 等人首次合成了一种新型无铅钙钛矿(CsBiSCl_2)材料,并将其用作吸收剂。在后续的研究中以 DMABiS_2 为中间体,引入 CsCl 制备了带隙超过 2.012 eV

的 Cs-Bi 基 CsBiSCl_2 钙钛矿薄膜,并探索了该薄膜的最佳退火温度、时间和化学计量比。此钙钛矿太阳能电池不仅实现了 10.38% 的功率转换效率,并且在空气中老化 150 天后效率仅下降 3%,有着优异的稳定性的。该研究为未来开发环保且稳定的商业化无铅钙钛矿太阳能电池开辟出了一条新的道路^[77]。其次, Yao 等以第一性原理方法,研究了 $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{Br}_6$ ($\text{B}^{\text{I}} = \text{Ag, Au, Cu}$; $\text{B}^{\text{II}} = \text{Bi, Al, Sb, In}$) 的力学、电学和光学特性。经过性能筛选,得到了三种韧性好、载流子迁移率高、可见光吸收范围宽的无铅钙钛矿材料,并与 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 之间进行了比较。同时,此研究利用 SACPS-1D 模拟,设计出了具有优异性能的适用于光伏太阳能电池器件的无铅双钙钛矿,最后将其制成平面钙钛矿异质结,并且确定了它的最佳结构。研究结果表明,其功率转换效率远远超出传统的钙钛矿材料。该研究为无铅双钙钛矿器件结构的设计提供了有价值的指导,也为太阳能利用光电器件的开发提供了新的见解^[78]。还有, Mahedi 等人,调查了基于 CsGeCl_3 的钙钛矿太阳能电池 (PSC) 的光伏性能。具体研究了不同的空穴传输层 (HTL) 对其性能的影响,包括 Cu_2O 、CBTS、CuI 和 PEDOT: WS_2 的 PSS 和电子传输层 (ETL)。深入

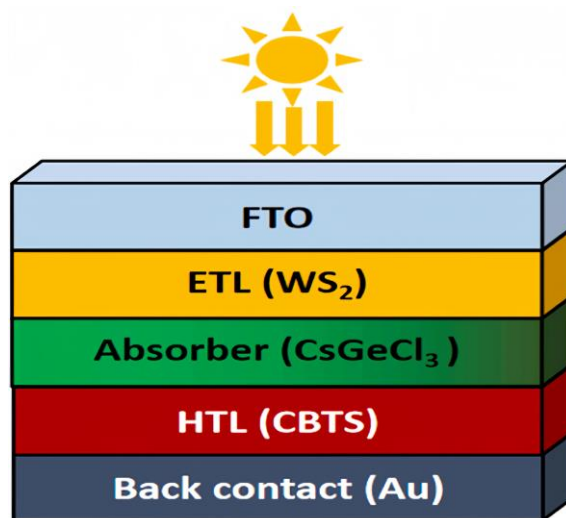


图 1-6 CsGeCl_3 太阳能电池结构示意图^[79]。

Figure 1-6 Schematic diagram of CsGeCl_3 solar cell structure.

研究了影响器件性能的关键因素,例如:探索不同吸收层厚度、缺陷密度、HTL 厚度和不同 HTL 组合等的影响。此外,该研究还探究了重要参数变化对太阳能电池 (SCs) 性能的影响。该项研究利用 SCAPS 1D 进行仿真模拟,探索了基于 CsGeCl_3 的钙钛矿太阳能电池的优化性能,为为高效、无铅光伏应用的潜力提供有价值的见解^[79]。

1.4.2 光电探测器

光电探测器是一种能够将光信号转换为电信号的半导体器件,在很多领域都有着广泛的应用。主要类型有光电导探测器、光伏探测器以及光电倍增管等。近年来,无铅钙钛矿纳米晶材料在光电探测器的应用中显示出较大的优势。原因有两个方面。其一,光学性能方面,由于无铅钙钛矿纳米晶材料在可见光以及近红外区域有着较高吸光系数,所以可以很好的吸收其中的光子,产生大量的载流子,大幅度提升光电探测器的灵敏度。另外,无铅钙钛矿纳米晶还可以通过替换或者掺杂一些稀土元素来调节带隙,实现从紫外光到近红外光的探测。其二,电学性能方面,无铅钙钛矿纳米晶材料的载流子迁移率都比较高,并且扩散长度长。因此,可以在纳米晶材料内部进行传输,这样可以减少载流子的复合,提高光电转换效率。此外,无铅钙钛矿纳米晶内部的缺陷少、陷阱态密度低,这有利于抑制载流子的非辐射复合,提高探测器的稳定性,使其能够在不同的环境下工作。基于以上优势,以无铅钙钛矿纳米晶材料为核心的光电探测器在光通信、医学成像、自动化生产以及环境监测等方面都有着重要的应用^[80-82]。Tong 等采用简单的旋涂法制造出了一种 $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ 钙钛矿材料,并开发了基于 $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ 钙钛矿薄膜的灵敏红光光电探测器(RLPD),其制备过程如图 1-7 所示。器件分析表明,组装好的 RLPD 对 650 nm 光非常敏感,其开/关比高达 10^5 。据估计,该器件的响应率和比检测率分别为 21.8 A/W 和 1.93×10^{13} Jones, 远远优于其他传统的铅基钙钛矿。此外,该器件显示出快速响应和较高外部量子效率。研究发现,即使将 RLPD 在环境条中放置 3 个月,它仍然具有很好的设备稳定性^[83]。Gao 等采用缺陷钝化方法解决了 CsSnI_3 钙钛矿材料高密度的锡空位、 SnI_6^{4-} 八面体的结构易变形和 Sn^{2+} 态的氧化等缺点。并且通过在过氧化物中加入 1-丁基-2,3-二甲基氯化咪唑盐(BMIMCl)制备出了超稳定、高性能的 CsSnI_3 纳米线(NWs)光电探测器(PDs)。该研究通过材料分析发现 BMIM^+ 离子可以有效地钝化与锡相关的缺陷,并降低 CsSnI_3 NW PD 的暗电流。之后,将未包装的器件在空气中存放 60 天以后,发现该器件的性能仍保持在 90% 以上,有着超高的稳定性^[84]。Lin 等人利用等离子体辅助化学气相沉积(PACVD)技术制备高质量 CsSnBr_3 钙钛矿薄膜。在其合成过程中,通过对氨等离子体的精确控制,不仅可以促进晶粒的生长、减少晶界,还能消除 CsSnBr_3 薄膜中的缺陷态、减轻 Sn^{2+} 的氧化并减少非辐射重组。因此,以

CsSnBr_3 钙钛矿为核心的光电探测器有着优异的性能。这项研究不仅为提高 CsSnBr_3 薄膜的质量和光电性能提供了一种新方法，还为开发高性能无铅钙钛矿纳米晶材料及其器件提供了一个可扩展的平台^[85]。

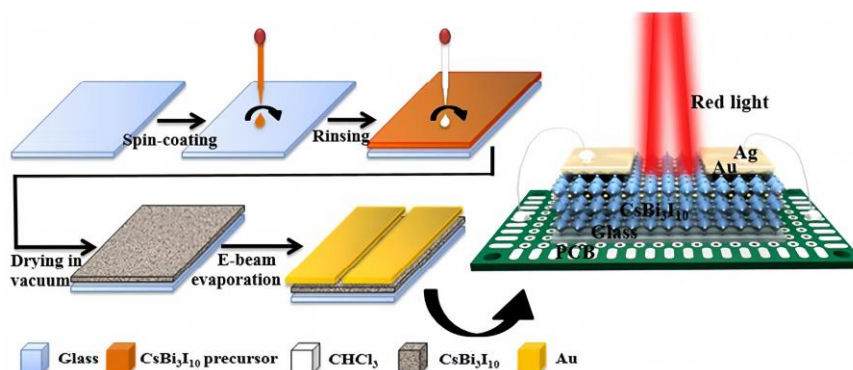


图 1-7 制备 $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ 钙钛矿薄膜光电探测器的示意图^[83]。

Figure 1-7 Schematic diagram of the preparation of $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ perovskite thin film photodetector.

1.4.3 发光二极管

发光二极管 (LED) 是一种将电能转化为可见光的半导体器件。它的核心部分是由 p 型半导体和 n 型半导体所组成的晶片，两种半导体之间的过渡层为 p-n 结。其发光原理为，当有正向电流通过晶片时，n 型半导体带着多余的电子与 p 型半导体所带的空穴相结合，使其以光子的形式释放能量，最终实现光电转化过程。无铅钙钛矿纳米晶材料因其发光性能优异、制备成本低、可加工性好以及绿色环保等优点在发光二极管领域有着广泛的应用。Li 等人制备了具有自捕获激子 (STE) 蓝色发射的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6: \text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿纳米晶，使用镧系离子 (Ln^{3+}) 掺杂的方法让该纳米晶实现了多色发射。这项研究通过改变 Ln^{3+} 离子掺杂的含量，来调节其发射颜色。尤其在 Tb^{3+} 和 Ho^{3+} 离子掺杂的样品中，获得了具有可调相关色温的白光发射。研究表明，样品出色的 PLQY 是因为 Sb^{3+} 离子的敏化效应以及 STE 到 Ln^{3+} 离子之间的高效能量转移。此外，这项研究为了证明他们所制备荧光粉的应用潜力，还用其制作了 LED 器件^[86]。还有，Yang 等成功地在 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 双钙钛矿单晶 (DPSCs) 中掺杂了各种镧系离子，由于这些离子进入该 DPSCs 实现了从可见光到近红外区域的稳定的发射。研究发现，主体和掺杂剂之间的能量转移是实现色度可调谐发射的原因，这在无铅双钙钛矿领域很少有报道。此外，该研究计算表明， $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ DPSCs 中 $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ 八面体周围的电子

密度很高，这在提高 PLQY 中起到了关键作用。最后，基于 Ln^{3+} 掺杂的 DPSC 制备了多色发射的 LEDs 器件，如下图 1-8 所示。并且都对应着不同的应用功能^[87]。其次，Li 等通过在 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿中引入 Sb^{3+} 离子，制备出了具有蓝色发射的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6: \text{Sb}^{3+}$ 晶体，其 PLQY 高达 99.35%。将 Ln^{3+} (Tb^{3+} 和 Ho^{3+}) 离子掺杂到 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6: \text{Sb}^{3+}$ 中，由于能量从主体转移到 Ln^{3+} ，实现了从蓝色到绿色和粉红色的光谱可调发射，PLQY 分别为 90.68% 和 61.87%。通过调整 Ln^{3+} 离子的掺杂含量，在 Tb^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6: \text{Sb}^{3+}$ 体系中实现了白光发射，PLQY 为 68.87%。基于这些荧光粉制备了基于 $\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 的多色和白光发射的 LED 器件，且该器件表现出优异的光谱和环境稳定性。结果表明，双钙钛矿发光材料在固态照明和多色显示方面具有很大的应用潜力^[88]。

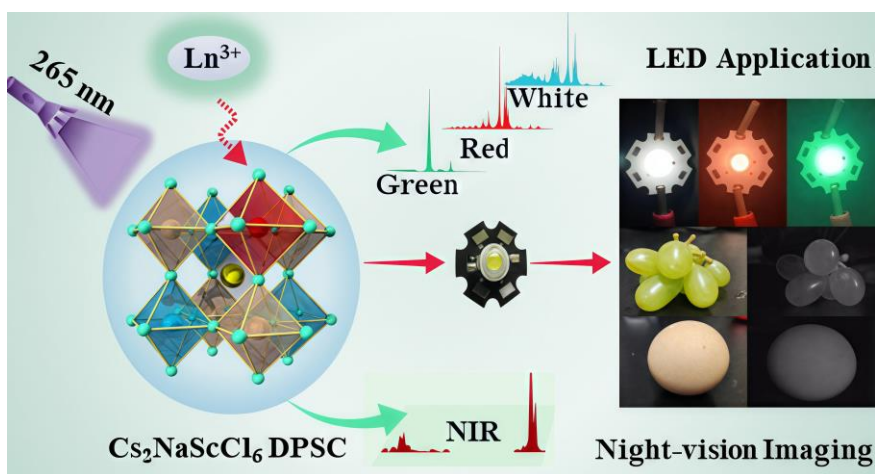


图 1-8 基于 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ DPSC 的 LEDs 器件应用示意图^[87]。

Figure 1-8 Schematic diagram of the application of LEDs device based on $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ DPSC.

1.5 本论文的研究内容及意义

通过前面大量文献调研发现，铅基钙钛矿纳米晶材料因其优良的光电性能，在组建 LED 器件方面有着巨大的应用前景。然而，铅元素的存在对人体和环境都有着很大的潜在危害。同时，其在高温、高湿和长时间光照下容易降解，影响纳米晶的稳定性，其固有的缺陷严重制约了在商业化应用中的可持续发展。因此，开发具备优良光电性能并且对生态友好的无铅钙钛矿纳米晶材料显得尤为重要。

氟化物发光材料因其优越的光学性能、稳定的物理化学性质、低声子能量以及生物相容性好等优点在照明、显示以及光学传感器等领域有着重要应用。因此，

对无铅氟化物钙钛矿纳米晶材料的探究有着很重要的价值。此外，向无铅钙钛矿纳米晶基质中掺入稀土离子可以调控材料的光学性能，实现多色发光效果。基于以上内容，本论文致力于无铅氟化物纳米晶的合成，通过向 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶中掺杂稀土 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 离子调控其发光性能和光电特性，引入油酸 (OA) 合成无铅单相白光材料，并首次合成出新的氟化物纳米晶发光材料。主要研究内容如下：

1. $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ (其中 $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 无铅钙钛矿纳米晶材料的合成，通过稀土离子 Ln^{3+} 调控 KZnF_3 发光，成功实现从红光 ($\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$)、绿光 ($\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$) 到宽谱黄光 ($\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 的可控发光，优化合成条件得到最佳实验参数条件下的发光样品，并对最佳样品进行结构、形貌、热稳定性和光学性能表征分析，最后与商用紫光芯片组装出红光、绿光和黄光 LEDs 器件。

2. 单相白光 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的合成、形貌结构的分析、及白光 LED 器件的组装。优化合成条件，探索 OA 配位机制。对最佳样品系统的进行了结构与形貌、光学性能以及热稳定性的研究，并基于此纳米晶材料与商用紫光芯片成功组装了单相 WLED 器件。

3. 新型无毒且具有立方萤石结构的 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的合成。完成合成条件的优化，确定最佳实验条件；利用同步辐射数据，结合 GSAS-II 计算确定材料的结构；并对其光学性能及热稳定性的进行测试分析。最后基于此纳米晶材料为发光源与商用紫光芯片组装了红光 LED 器件。

第 2 章 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 调控 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能研究

2.1 引言

近年来, 钙钛矿纳米晶材料 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 因其独特的光电特性如高载流子迁移率、宽光谱响应范围等在光电领域引发研究热潮^[89,90]。但含铅钙钛矿材料面临两个瓶颈问题: (1) 重金属 Pb^{2+} 离子具有毒性; (2) 钙钛矿纳米晶材料因具有低晶体形成能, 易受外界环境如光、氧、热、水等因素影响发生降解, 钙钛矿纳米晶的商业应用从而受到限制^[28,91,92]。因此, 探索无毒、稳定的钙钛矿纳米晶材料成了当下研究的又一热点。为了获得无铅钙钛矿纳米晶材料, 人们研究很多与 Pb^{2+} 具有相似半径的二价或三价金属离子取代 Pb^{2+} 离子, 降低含铅钙钛矿纳米晶的毒性。例如, Hao 等人通过热注法利用 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 离子共同取代 Pb^{2+} 离子得到 $\text{CsMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cl}_3$ 无铅钙钛矿纳米晶红光材料^[93]。Wang 等人同样采取热注法通过稀土离子 Eu^{3+} 离子部分取代 Pb^{2+} 离子得到 $\text{CsPb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_3$ 钙钛矿纳米晶材料, 降低 CsPbCl_3 纳米晶材料毒性的同时仍能保持纳米晶材料的良好光学性能^[94]。通过调查研究发现, Pb^{2+} 被取代或部分取代, 一定程度上降低了材料的毒性, 但是钙钛矿纳米晶材料在受热情况下仍然会发生降解, 无法满足发光二极管 (light emitting diodes, LEDs) 的应用。通常, LEDs 的工作温度约为 127°C ^[95], 但是, 当前现有的无铅钙钛矿纳米晶材料的热稳定性能无法满足 LEDs 的应用。

众所周知, 氟化物 KZnF_3 钙钛矿纳米晶声子能量很低, 可有效抑制非辐射跃迁, 提升发光效率^[96]; 并具有独特的钙钛矿立方晶体结构, 热膨胀系数低 ($4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 在高温下仍能保持晶格完整性, 因而可作为很好的发光基质材料^[97]。稀土离子 (Ln^{3+}) 因自身独特的 4f-4f 电子跃迁, 不易受晶体粒径大小、形貌结构或配体变化影响, 可以作为很好的发光离子掺入基质材料中, 调控材料的光电性能。例如, 在 $\text{CaMoO}_4:(1-x)\text{Eu}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ 体系中, 改变 Tb^{3+} 离子加入量, 实现绿-红光谱区域的发射光调控, 这为多离子协同掺杂提供了新思路^[98]。并且, Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 等) 离子被证实可以代替 KZnF_3 中的 Zn^{2+} 和 K^+ 晶格位点, 以实现 KZnF_3 基质的有效掺杂^[99]。

本研究针对铅基钙钛矿纳米晶材料存在的毒性及热稳定性缺陷,采用溶剂热法成功合成了稀土离子 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶材料,系统探索了其光学性能调控机制与热稳定性强化策略。通过调控 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 离子掺杂比例,实现了从红光 ($\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁, $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$, $\tau = 6.07 \mu\text{s}$)、绿光 ($\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 跃迁, $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$, $\tau = 6.33 \mu\text{s}$) 到宽谱黄光 (490-704 nm, $\tau = 7.07 \mu\text{s}$) 的可控发光。相较于传统 CsPbX_3 体系,该材料展现出显著提升的热稳定性:在 LED 工作温度 (127 °C) 下,红光与绿光体系的发光强度分别保持初试值的 78% 和 68%,而黄光体系主峰强度维持率更达 76% 以上,这归因于 KZnF_3 基质的低热膨胀系数与稀土离子对晶格畸变的抑制效应。基于该材料构建的 LEDs 发光器件在 30 mA 的驱动电流下呈现优异的发光特性,其国际照明委员会 (CIE) 色坐标分别为红光 (0.503, 0.276)、绿光 (0.340, 0.446) 和黄光 (0.380, 0.464),其色域覆盖范围满足固态照明标准。本研究通过“基质稳定化+稀土协同掺杂”双重策略,为发展环境友好、高热稳定性的钙钛矿光电材料提供了新思路。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品与仪器设备

本章节所涉及的主要药品见表 2-1。需要特别说明的是,表中列举的所有化学试剂均直接使用,并未进一步纯化。

本章节所使用的主要仪器设备见表 2-2。

表 2-1 实验原料
Table 2-1 Experimental materials

原料	规格	生产厂家
氟化钾	99%	上海泰坦科技股份有限公司
二水乙酸锌	99%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化铕(III)六水化合物	99%	上海泰坦科技股份有限公司
硝酸铽(III)六水合物	99.99%	上海泰坦科技股份有限公司

续表 2-1

原料	规格	生产厂家
无水甲醇	99.5%	上海泰坦科技股份有限公司
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
硅树脂	商用	深圳市展望隆科技有限公司
紫外-InGaN 芯片	$\lambda=395\text{ nm}$, 255 nm	深圳市展望隆科技有限公司

表 2-2 实验仪器型号及生产厂家

Table 2-2 Experimental instrument models and manufacturers

仪器名称	型号	生产厂家
分析天平	FA2004B	芜湖科标仪器设备有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司
高速离心机	TGL16	长沙英泰仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	YM-040S	深圳市方奥微电子有限公司
实验室纯水系统	Smart-Q15	上海和泰仪器有限公司

2.2.2 KZnF₃: Ln³⁺(Ln = Eu, Tb)无铅钙钛矿纳米晶的合成

(1) 称取 0.4390 g 二水乙酸锌，分散于 15 mL 无水甲醇溶剂中，磁力搅拌至完全溶解。随后按一定浓度比加入 Ln³⁺离子溶液 (Ln³⁺=Eu³⁺, Tb³⁺)，室温下持续搅拌 30 min 形成均相前驱体溶液。

(2) 继续称取 0.4648 g 氟化钾于 15 mL 无水甲醇中搅拌至全部溶解，形成均匀溶液。

(3) 将 (2) 中所得溶液逐滴加入 (1) 所得的前驱体溶液中，室温下搅拌混合液 1 h。

(4) 将 (3) 中所得混合溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中，密封后置于恒温烘箱，在优化条件下进行反应。

(5) 自然冷却至室温，离心分离，经两次水洗和一次乙醇洗涤后，于 80 °C 干燥 24 h，获得目标荧光材料。

2.2.3 基于 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的 LEDs 器件组装

分别将所得 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{KZnF}_3: \text{Tb}^{3+}$ 以及 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料与有机硅树脂以 1:5 的质量比混合，充分搅拌均匀。随后，将该混合物均匀涂覆与 UV-InGaN 芯片表面形成厚度为 $1.02 \pm 0.05 \text{ mm}$ 的致密荧光涂层，于 60 °C 热固化 2 h，组装出红光、绿光以及黄色 LEDs 发光器件。

2.2.4 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶结构表征与性能测试

材料结构采用 X 射线衍射仪 (XRD-6100, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 表征分析。样品的形貌及物相由透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM, JEM-2010) 及能量色散 X 射线谱 (Energy-dispersive spectroscopy, EDS) 分析。发射光谱和激发光谱由日立 F-7100 型荧光分光光度计在室温下测试所得。样品的热稳定性能由与 F-7100 型荧光分光光度计联用的 TAP-02 高温荧光控制器表征分析。样品的瞬态荧光特性由爱丁堡 FLS1000 稳态/瞬态光谱仪测试分析。组装的 LEDs 器件的电致发射光谱由 ATA-500 集成温控的光电系统分析。

2.3 结果与讨论

通过正交实验确定了 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的优化合成参数，各反应条件下所得样品的 PL 光谱图如图 2-1 所示。图 2-1 (a-c) 是不同反应温度下所得 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}$ 红光材料、 $\text{KZnF}_3: \text{Tb}^{3+}$ 绿光材料以及 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 黄光材料的 PL 图谱，从图谱中明显观察到最佳温度分别为 120 °C、100 °C、100 °C。在 PL 图谱中观察到， $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料的荧光强度随着合成温度的升高而逐渐增强，但当到达其最佳合成温度后荧光强度又逐渐降低。这一现象的产生是由于在较高温度下，发光中心的非辐射跃迁概率增加，导致本应通过辐射跃迁（发光）释放的能量以热能等其他形式耗散，发生了

温度猝灭,进而使得发光强度降低^[100]。图 2-1(d-f)是不同反应时间下所得 KZnF_3 : Eu^{3+} 红光材料、 KZnF_3 : Tb^{3+} 绿光材料以及 KZnF_3 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 黄光材料的 PL 图谱,观察 PL 图谱可以发现最佳合成时间均为 12 h。钙钛矿纳米晶材料的荧光强度随反应时间的增加先增加后降低,这可归纳为随着反应时间的延长,其结晶度增加,促进了电子与空穴的复合,减少了非辐射复合过程,增强了荧光强度。但是,当反应时间过长时,晶体中可能产生新的缺陷,颗粒会发生团聚,增加光散射和吸收,同时引入更多的界面缺陷,最终导致荧光强度的下降^[101]。下文对最佳合成条件下所得样品的形貌、结构、光学性能、热稳定性以及基于此发光材料所组装的 LEDs 器件进行详细分析。

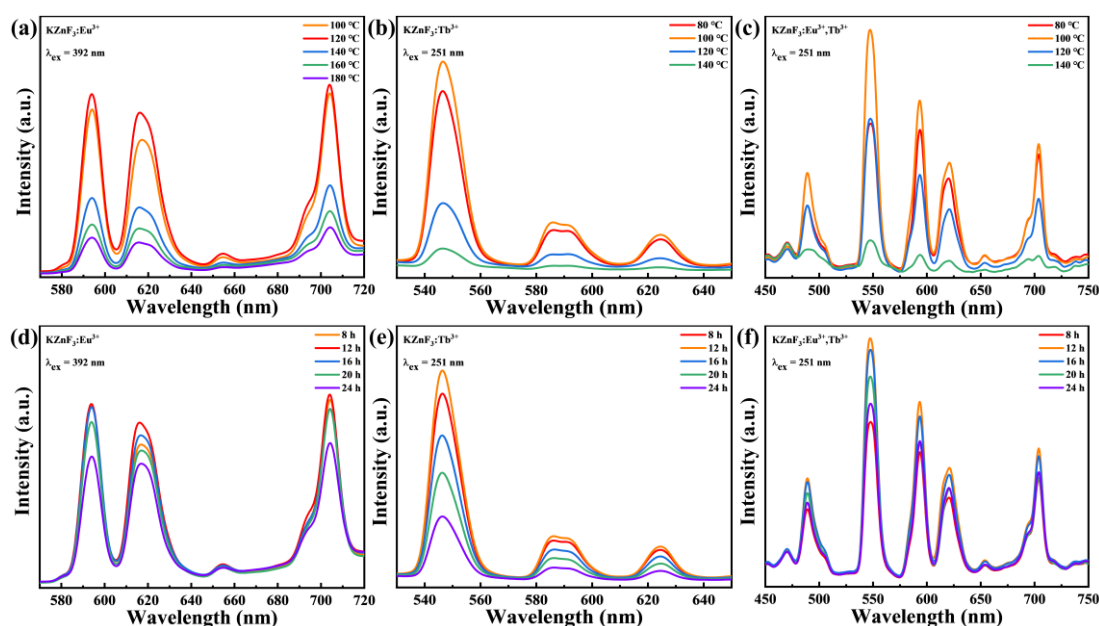


图 2-1 KZnF_3 : Eu^{3+} 、 KZnF_3 : Tb^{3+} 及 KZnF_3 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的不同合成温度下的 PL 光谱 (a-c) 和不同合成时间下的 PL 光谱 (d-f)。

Figure 2-1 PL spectra KZnF_3 : Eu^{3+} , KZnF_3 : Tb^{3+} , and KZnF_3 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ at different synthesis temperatures (a-c) and times (d-f).

2.3.1 KZnF_3 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$)无铅钙钛矿纳米晶的形貌与结构分析

本研究采用绿色环保的溶剂热法,通过原位合成策略将稀土离子 (Eu^{3+} 和 Tb^{3+}) 掺杂到 KZnF_3 基质中,成功制备出 KZnF_3 : Eu^{3+} 红光材料、 KZnF_3 : Tb^{3+} 绿光材料以及 KZnF_3 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 黄光材料。如图 2-2 所示,所有样品均表现出良好的结晶性与规整形貌。图 2-2 (a-c) 分别展示了三种样品的 XRD 衍射图谱。结果显示,所有衍射峰均与立方相钙钛矿结构 KZnF_3 的标准卡片 (JCPDS No. 01-

072-0113, 空间群 $Pm\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 4.0550 \text{ \AA}$) 高度吻合。位于 $2\theta \approx 21.88^\circ$, 31.18° , 44.64° , 55.38° 和 64.91° 的特征峰分别对应 $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 1\ 1)$, 和 $(2\ 2\ 0)$ 晶面 (图 2-2a-c)。通过布拉格方程 (式 2-1) 计算各晶面间距, 发现其与标准值相比, 晶面间距增大, 但偏差小于 0.5% (表 2-3), 表明 $KZnF_3: Ln^{3+}$ 样品的衍射峰均向小角度发生偏移 ($\Delta 2\theta \approx 0.2^\circ - 0.5^\circ$), 与图 2-2 中 XRD 衍射峰相对应, 这归因于 Zn^{2+} ($\gamma_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$) 离子被更大离子半径的 Eu^{3+} ($\gamma_{Eu^{3+}} = 1.07 \text{ \AA}$) 和 Tb^{3+} ($\gamma_{Tb^{3+}} = 0.92 \text{ \AA}$) 取代引起的晶格膨胀效应^[102]。此现象证实稀土离子成功进入 $KZnF_3$ 晶格且未引起结构畸变^[94]。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2-1)$$

式中: d 为晶格间距, λ 为 X 射线波长 ($Cu\ K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), θ 为衍射角。图 2-2 (d-f) 为 $KZnF_3: Eu^{3+}$ 、 $KZnF_3: Tb^{3+}$ 以及 $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 的 TEM 图像, 所有样品均呈现出立方体形貌。各图右上角插图为对应样品的粒径分布图, 通过计算我们得出这三种样品的平均粒径分别为 5.82 nm 、 3.73 nm 以及 4.05 nm 。

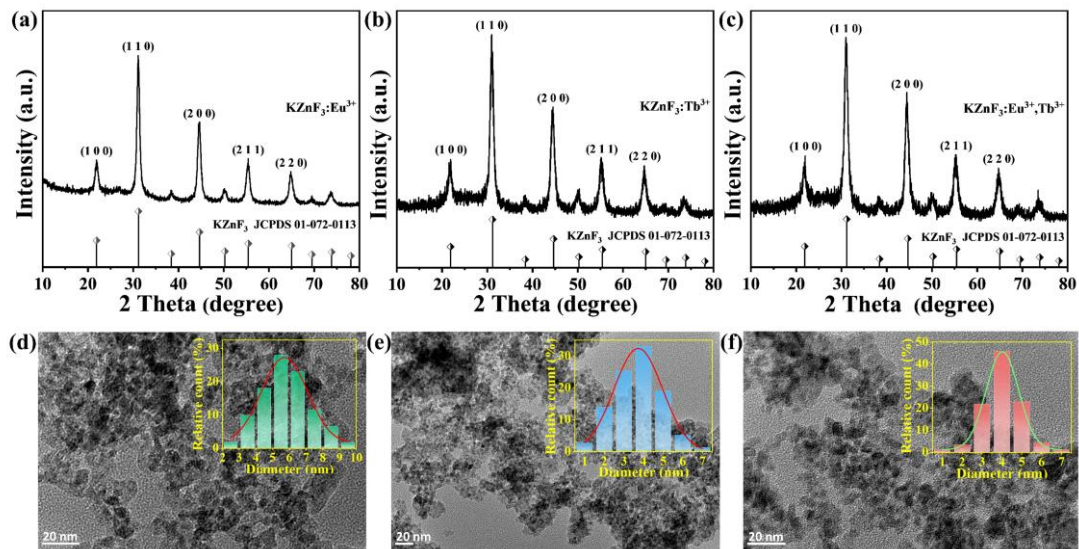


图 2-2 (a) $KZnF_3: Eu^{3+}$ 的 XRD 图谱, (b) $KZnF_3: Tb^{3+}$ 的 XRD 图谱, (c) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 的 XRD 图谱, (d) $KZnF_3: Eu^{3+}$ 的 TEM 图, (e) $KZnF_3: Tb^{3+}$ 的 TEM 图, (f) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 的 TEM 图, 其中插图为粒径分布图。

Figure 2-2 XRD patterns of (a) $KZnF_3: Eu^{3+}$, (b) $KZnF_3: Tb^{3+}$ and (c) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$; TEM images of (d) $KZnF_3: Eu^{3+}$, (e) $KZnF_3: Tb^{3+}$ and (f) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$, The illustration is a particle size distribution map.

表 2-3 主要晶面的晶格间距。

Table 2-3 Lattice spacing of main crystal surfaces.

	$\theta_1(^{\circ})$	$d_1(\text{nm})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_2(\text{nm})$	$\theta_3(^{\circ})$	$d_3(\text{nm})$
KZnF_3	31.17	2.867	44.66	2.028	55.46	1.656
$\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$	31.00	2.883	44.24	2.048	55.16	1.667
$\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$	31.08	2.875	44.42	2.039	55.30	1.658

为探究稀土离子在基质中的掺杂状态，本研究对 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶进行了透射电镜-能谱面扫分析 (EDS mapping)。如图 2-3 所示， Eu^{3+} 掺杂体系中 K, Zn, F 及 Eu 元素的特征 X 射线信号在纳米颗粒表面呈现均匀空间分布，且各元素分布区域与颗粒形貌完全重合。类似地， Tb^{3+} 掺杂体系（图 2-4）中 Tb 元素同样显示出与基质元素 K, Zn, F 一致的均匀分布特征，未观察到稀土元素富集相或偏析现象。结合 XRD 及晶格间距计算、TEM 图谱以及 EDS 分析结果，证实 Eu^{3+} , Tb^{3+} 通过离子取代机制进入 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶晶格中，成功构建 $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 无铅钙钛矿纳米晶材料。

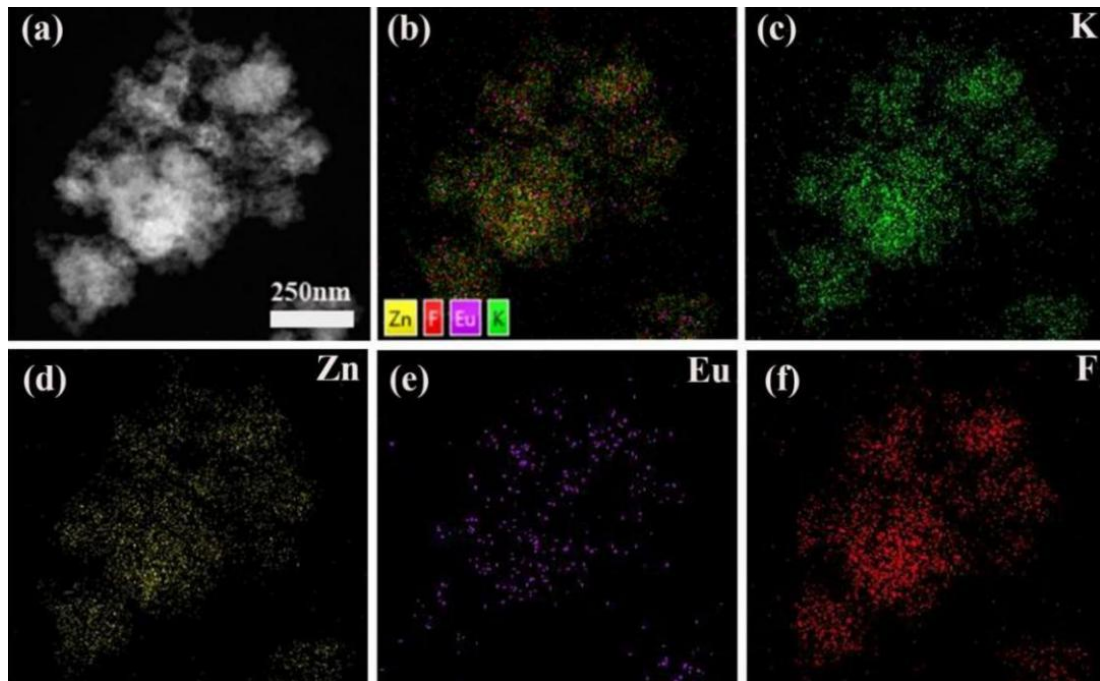


图 2-3 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 (a) TEM 图像；(b-f) 元素映射图像，其中分别是 (c) K 元素；(d) Zn 元素；(e) Eu 元素；(f) F 元素。

Figure 2-3 (a) TEM image, (b) element mapping, (c) K element, (d) Zn element, (e) Eu element, and (f) F element of $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$.

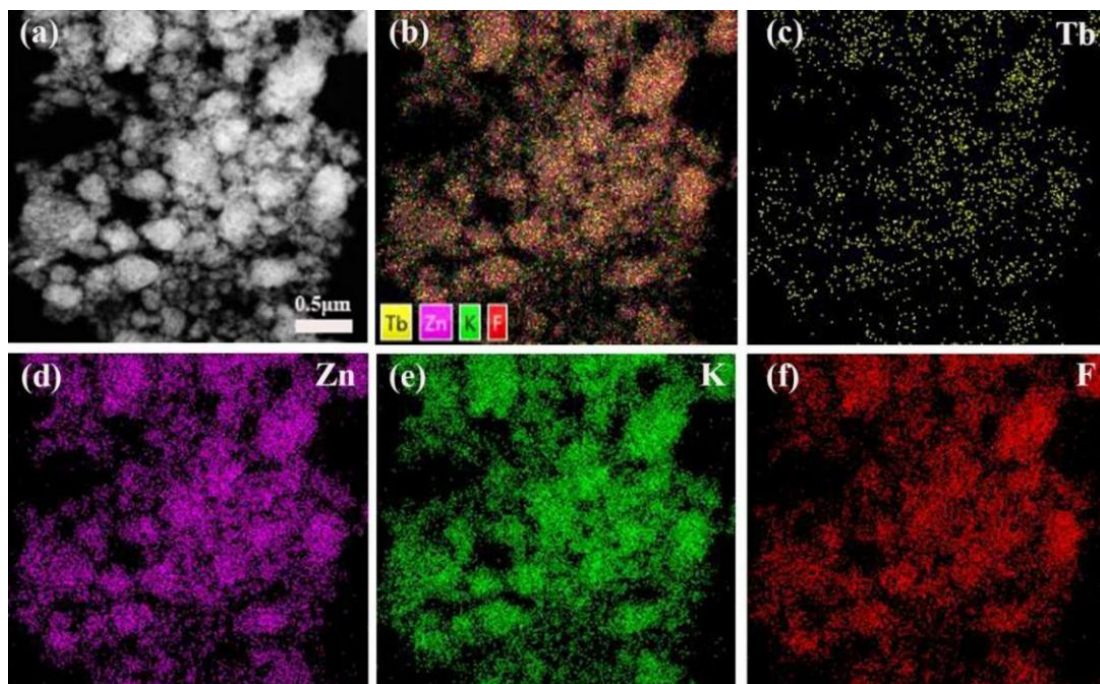


图 2-4 KZnF₃: Tb³⁺的 (a) TEM 图像; (b-f) 元素映射图像, 其中分别是 (c) Tb 元素; (d) Zn 元素; (e) K 元素; (f) F 元素。

Figure 2-4 (a) TEM image, (b) element mapping, (c) Tb element, (d) Zn element, (e) Eu element, and (f) F element of KZnF₃: Tb³⁺.

2.3.2 KZnF₃: Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能分析

基于稀土 Eu³⁺/Tb³⁺离子 4f-4f 电子跃迁特性调控, 本研究通过精确调控比例成功实现了 KZnF₃ 基质发光波长的可调控化设计。图 2-5 展示了单掺体系 ($n_{Eu^{3+}}: n_{Tb^{3+}}=1:0$ 和 $0:1$) 的光谱特性: (a) KZnF₃: Eu³⁺ 在 $\lambda_{em}=594\text{ nm}$ 监测下的激发光谱呈现锐线峰特征, 主峰位于 392 nm , 对应于 Eu³⁺ 的 $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ 自旋禁戒跃迁 (f-f 跃迁), 该激发波长与近紫外 LED 芯片发射波段高度匹配; (b) 在 $\lambda_{ex}=392\text{ nm}$ 激发下, 发射光谱显示 Eu³⁺ 三个特征峰: 594 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 磁偶极跃迁)、 616 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 电偶极跃迁) 及 704 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) [103, 104]; (c) Tb³⁺ 掺杂体系在 $\lambda_{em}=547\text{ nm}$ 监测下呈现宽带激发 ($235\text{-}265\text{ nm}$), 主峰 251 nm 归属为 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 允许跃迁 (f-d 跃迁), 显示出典型的电荷迁移态特征; (d) 在 $\lambda_{ex}=251\text{ nm}$ 激发下, 发射光谱以 547 nm (Tb³⁺: $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, 磁偶极跃迁) 为主峰, 伴随 589 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) 及 622 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) 次级峰 [105, 106], 呈现典型的绿光发射特性。

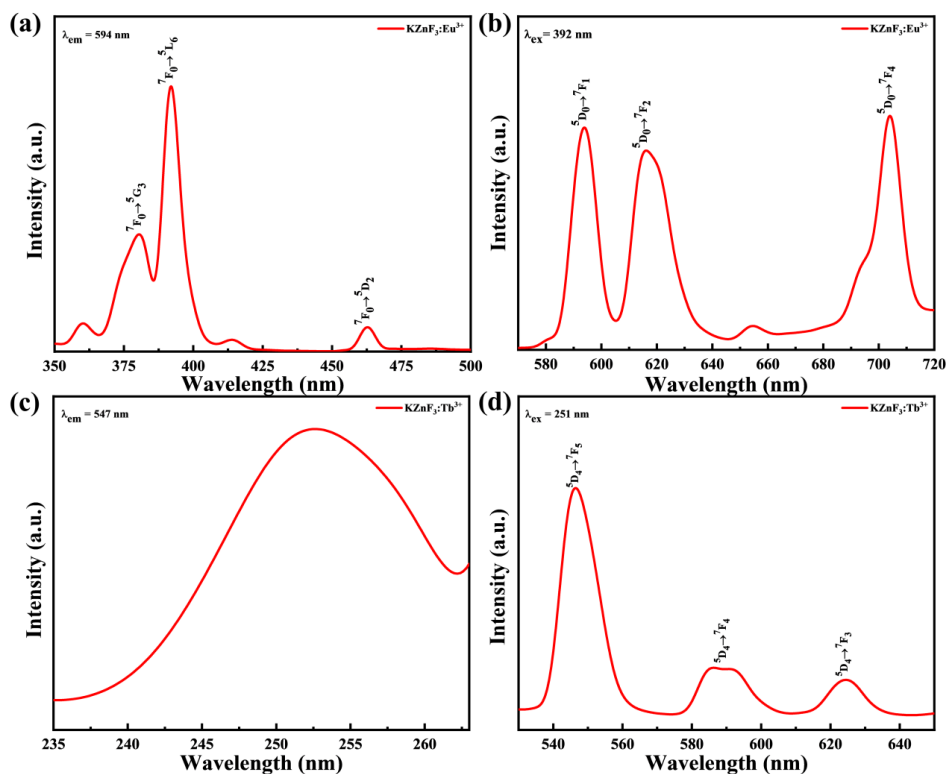


图 2-5 KZnF₃: Eu³⁺的 (a) PLE 光谱, (b) PL 光谱和 KZnF₃: Tb³⁺的 (c) PLE 光谱, (d) PL 光谱图。

Figure 2-5 (a) PLE and (b) PL spectra of KZnF₃: Eu³⁺, (c) PLE and (d) PL spectra of KZnF₃: Tb³⁺.

为阐明激活剂掺杂浓度对 KZnF₃: Ln³⁺ (Ln= Eu, Tb) 发光性能的构效关系 (图 2-6), 本研究系统考察了 Ln³⁺掺杂量 (以 Zn²⁺摩尔分数计) 的调控规律。实验结果表明: Eu³⁺和 Tb³⁺分别在 5.0 mol%和 6.0 mol%时达到最佳发光性能, 超

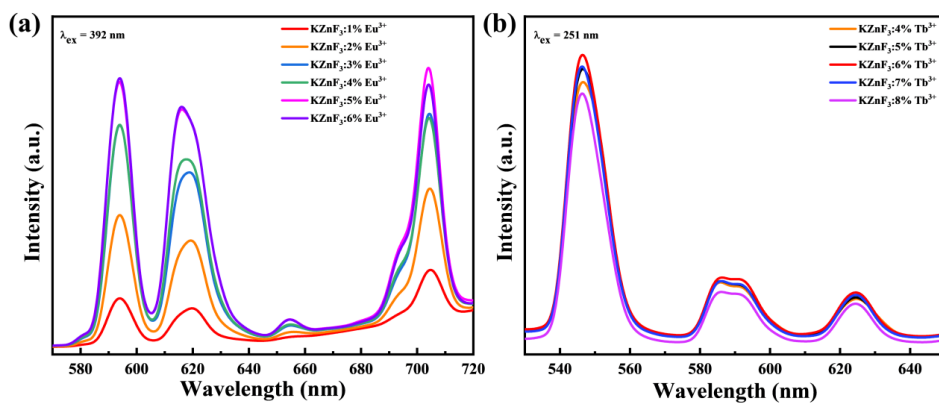


图 2-6 (a) 不同 Eu³⁺掺杂浓度所得 KZnF₃: Eu³⁺钙钛矿纳米晶的 PL 光谱和 (b) 不同 Tb³⁺掺杂浓度所得 KZnF₃: Tb³⁺钙钛矿纳米晶的 PL 光谱。

Figure 2-6 (a) PL spectra of KZnF₃: Eu³⁺ PNCs with different Eu³⁺ doping concentration, and (b) PL spectra of KZnF₃: Tb³⁺ PNCs with different Tb³⁺ doping concentration.

过临界浓度后均呈现显著浓度猝灭效应。具体而言: (a) 红光体系 (Eu³⁺) 在 5.0

mol%时荧光相对强度达到最大值，当掺杂量继续增大时，发射强度逐渐降低。这归因于 Eu^{3+} 离子越多，发光中心越多，荧光强度就会越高。然而，当 Eu^{3+} 掺杂浓度高于 5.0 mol%时，因 Eu^{3+} 离子浓度增加， Eu^{3+} 离子数目增多，离子间距离缩小，导致能量转移，从而引起浓度猝灭，荧光强度反而降低，符合 Dexter 能量转移理论^[107, 108]；(b) 绿光体系 (Tb^{3+}) 在 6.0 mol%时荧光相对强度达到最大值，过量掺杂导致荧光强度下降，这归因于 Tb^{3+} - Tb^{3+} 对间交叉弛豫引发的非辐射复合通道激活。这一结果证实了通过精准调控 Ln^{3+} 掺杂比例可有效抑制非辐射复合通道，为高性能荧光材料设计提供理论依据。

基于溶剂热法离子共掺策略，本研究继续精确调控 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 摩尔比 ($n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}=1:1$ 至 $1:40$) 实现 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶的多色发光调控。如图 2-7 所示，在 $\lambda_{\text{ex}}=251 \text{ nm}$ 激发下，共掺体系 PL 光谱呈现特征双发射中心：(1) Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 4$) 对应的 594 nm、616 nm 以及 704 nm 特征峰；(2) Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 产生的 490 nm、547 nm、589 nm 和 622 nm 发射带。值得注意的是， $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}=1:25$ 时， Eu^{3+} 在 594 nm 处的发射强度达到最大值，较 $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}=1:1$ 时显著提升，这归因于 Tb^{3+} 离子可以作为 Eu^{3+} 离子的光敏化剂，发生 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程，增强 Eu^{3+} 离子的荧光发射^[109, 110]。通过建立掺杂比-发光强度响应曲面，成功实现从红光区经黄光区至绿光区的连续调控（图 2-8），实验证实了双离子协同调控的浓度敏感特性。

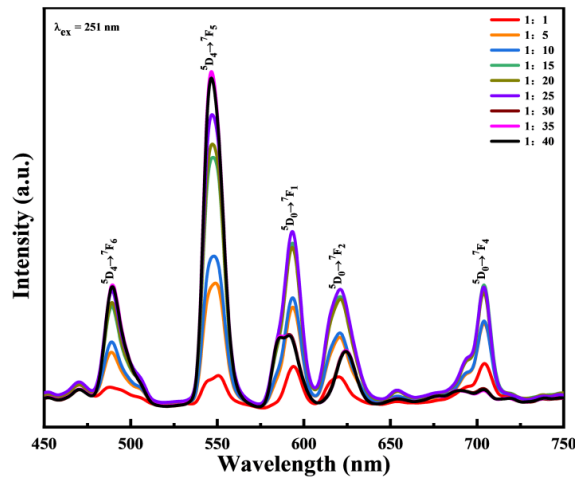


图 2-7 不同 $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}$ (1:1-1:40) 比例下 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 PL 图谱。

Figure 2-7 PL spectra of $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ lead-free PNCs with different ratios of $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}$ (1:1-1:40).

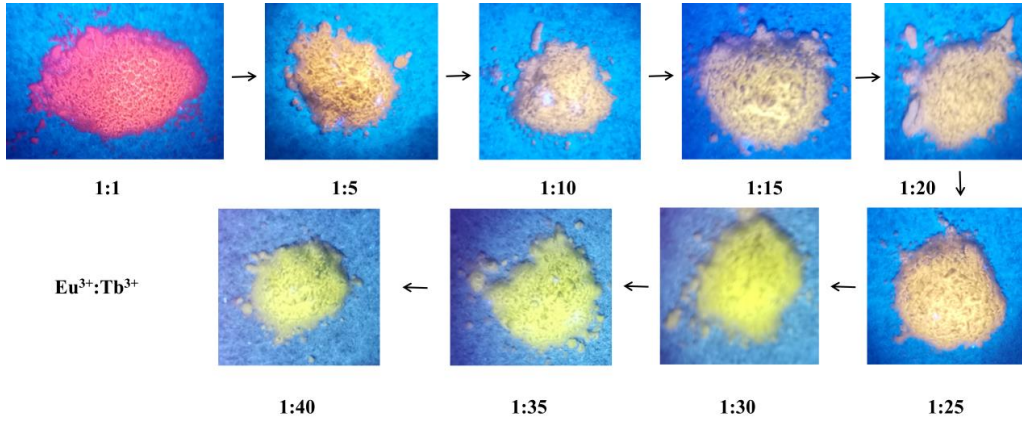


图 2-8 不同 $n_{Eu^{3+}}:n_{Tb^{3+}}$ 比例下 $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶在 365 nm 紫外灯照射下的发光图片。

Figure 2-8 Luminous pictures of $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ lead-free PNCs with different ratio of $n_{Eu^{3+}}:n_{Tb^{3+}}$ under 365 nm UV-irradiation.

为了进一步探究该掺杂体系的激发态动力学特征，我们分别测试了 $KZnF_3: Eu^{3+}$ 、 $KZnF_3: Tb^{3+}$ 以及 $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 材料的荧光寿命，如图 2-9 所示。实验数据显示，所有衰减曲线均符合双指数衰减模型^[111]：

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2-2)$$

式中： $I(t)$ 表示发光强度， t 为时间， τ_1 、 τ_2 为不同衰减组分的寿命， I_1 和 I_2 为对应振幅权重系数。通过拟合计算得出， $KZnF_3: Eu^{3+}$ 、 $KZnF_3: Tb^{3+}$ 及 $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶在 594 nm、547 nm 以及 594 nm 处平均寿命 τ 分别为 6.07 μs 、6.33 μs 和 7.07 μs 。根据计算结果发现， Eu^{3+}/Tb^{3+} 双掺所得到的纳米晶材料的平均荧光寿命明显比 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 单掺时要长，归因于 Eu^{3+}/Tb^{3+} 双掺情况下， $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 能量传递降低了非辐射复合概率，有效钝化晶体表面缺陷^[112, 113]，这也证实双掺策略可显著抑制激发态能量耗散。

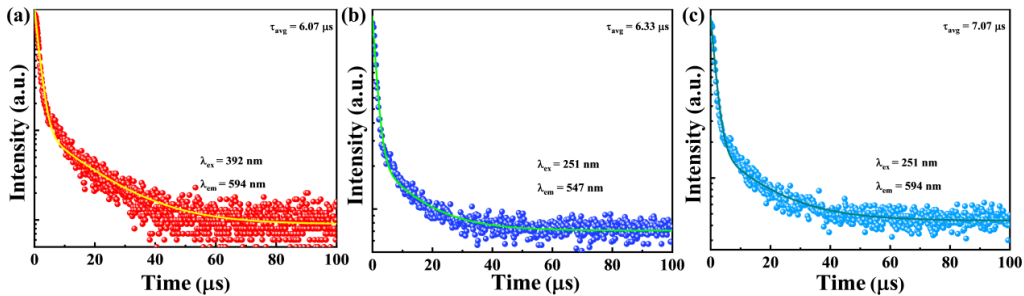


图 2-9 (a) $KZnF_3: Eu^{3+}$ ，(b) $KZnF_3: Tb^{3+}$ 和 (c) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶的荧光寿命衰减曲线图。

Figure 2-9 Time-resolved PL decay curves of (a) $KZnF_3: Eu^{3+}$, (b) $KZnF_3: Tb^{3+}$ and (c) $KZnF_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$ lead-free PNCs.

2.3.3 KZnF₃: Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) 无铅钙钛矿纳米晶的热稳定性分析

在荧光材料的实际应用当中，热稳定性起着非常重要的作用^[114-116]。通过变温 PL 光谱（40-140 °C）系统研究了 KZnF₃: Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) 体系的热猝灭行为（图 2-10）。结果显示：（1）所得纳米晶的发光主峰相对强度随温度升高呈现规律性衰减，这符合 Arrhenius 热猝灭模型，源于晶格热振动加剧引起的声子-电子耦合效应^[117, 118]；但发射光峰并未随温度升高而发生偏移，表明晶格结构在热振动下仍保持稳定；（2）在 LED 器件工作温度（127 °C）下，对单掺体系 KZnF₃: Eu³⁺（5.0 mol%）和 KZnF₃: Tb³⁺（6.0 mol%）进行热稳定性测试发现：Eu³⁺掺杂样品在 594 nm 处的荧光强度可保持其在 40 °C 基准强度的 78%，显著优于 Tb³⁺掺杂体系在 547 nm 处的强度保留率（68%），这种差异归因于 Eu³⁺的 ⁵D₀ → ⁷F_J 跃迁受到晶体场屏蔽效应的保护^[119]；（3）共掺体系中，KZnF₃: Eu³⁺/Tb³⁺（1:25）在 251 nm 激发下，704 nm（Eu³⁺: ⁵D₀ → ⁷F₄）、594 nm（Eu³⁺: ⁵D₀ → ⁷F₁）、547 nm（Tb³⁺: ⁵D₄ → ⁷F₅）发射峰在 127 °C 时分别保持 40 °C 强度的 87%、81%、76%，

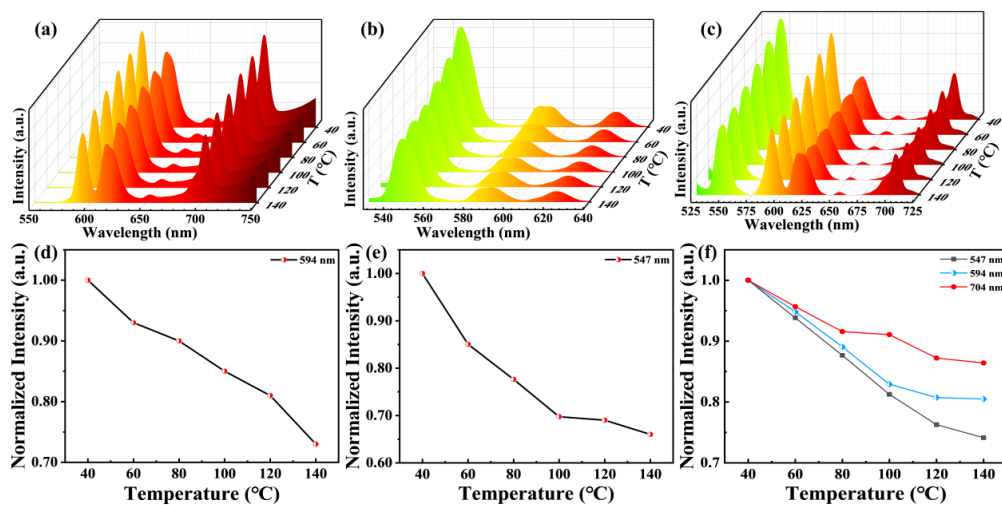


图 2-10 KZnF₃: Eu³⁺ 无铅钙钛矿纳米晶 (a) 在 392 nm 光激发下不同温度时的 PL 光谱，(d) 594 nm 处相对发光强度；KZnF₃: Tb³⁺ 无铅钙钛矿纳米晶 (b) 在 251 nm 光激发下不同温度时的 PL 光谱，(e) 547 nm 处相对发光强度；KZnF₃: Eu³⁺/Tb³⁺ 无铅钙钛矿纳米晶 (c) 在 251 nm 光激发下不同温度时的 PL 光谱和 (f) 547 nm, 594 nm 及 704 nm 处相对发光强度。

Figure 2-10 PL spectra (a-c) and the relative PL intensities (d-f) at different temperatures of KZnF₃: Eu³⁺, KZnF₃: Tb³⁺ and KZnF₃: Eu³⁺/Tb³⁺ lead-free PNCs.

展现出卓越的抗热猝灭特性，其高温稳定性显著优于商用 LuAG: Ce³⁺ 材料。该材料在高温下（>100 °C）的多声子弛豫速率较铅基钙钛矿低，揭示了无铅体系的本征稳定性优势，为开发高可靠性 LEDs 器件提供了新的材料设计策略。

2.3.4 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+} (\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb})$ 无铅钙钛矿纳米晶的 LEDs 器件分析

为评估 $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 纳米晶的固态照明应用潜力, 本研究构建了基于 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}$ 的红光 R-LED、 $\text{KZnF}_3: \text{Tb}^{3+}$ 的绿光 G-LED 及 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的黄光 Y-LED。所得器件的电致发光光谱图 (EL) 和国际照明委员会 (CIE) 色坐标图如图 2-11 所示: (a, b, c) 电致发光 (EL) 光谱显示, R/G/Y-LEDs 器件的主发射峰与 PL 光谱峰位相一致, 证实封装过程未引起发光中心变化, 插图分别是 30 mA 驱动电流下 R-LED、G-LED 以及 Y-LED 的实物照片; (d, e, f) 分别是器件在 30 mA 驱动电流下呈现高色纯度发光: R-LED、G-LED 以及 Y-LED 色坐标值分别为 (0.503, 0.276)、(0.340, 0.446) 及 (0.380, 0.464)。这些结果表明, $\text{KZnF}_3: \text{Ln}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料是一种性能卓越的发光材料, 适合用于照明和显示领域。

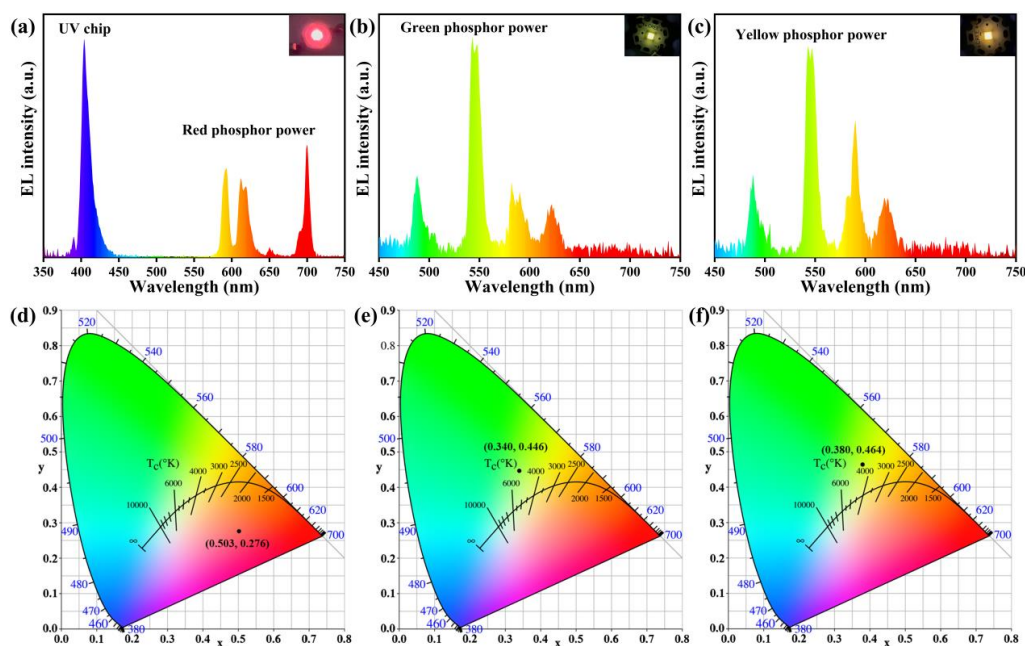


图 2-11 基于 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}$ 组装的红光 LED (a) EL 光谱和 (d) CIE 1931 色度坐标; $\text{KZnF}_3: \text{Tb}^{3+}$ 组装的绿光 LED (b) EL 光谱和 (e) CIE 1931 色度坐标; 基于 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 组装的黄光 LED (c) EL 光谱和 (f) CIE 1931 色度坐标。(图谱均在 30 mA 驱动电流测试所得)。插图分别为 30 mA 驱动电流工作状态下的红光、绿光及黄光 LEDs 实物照片。

Figure 2-11 EL spectra (a-c) and chromaticity coordinates (e-f) at the current of 30 mA using $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}$, $\text{KZnF}_3: \text{Tb}^{3+}$ and $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ lead-free PNCs, respectively. The insets are photographs of a working red, green and yellow LEDs at 30 mA current.

2.5 本章小结

本研究通过环境友好型溶剂热合成工艺,成功制备了系列无铅钙钛矿纳米晶: $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (红光)、 $\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$ (绿光) 以及 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ (黄光)。通过稀土离子协同掺杂实现对立方相 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶材料光学性能的调控:单掺 Eu^{3+} (5.0 mol%) 时,在 $\lambda_{\text{ex}}=392\text{ nm}$ 激发下产生特征红光 ($\lambda_{\text{em}}=594\text{ nm}$); Tb^{3+} 共掺引发激发波长为 251 nm (4f-5d 跃迁),当 $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}=1:25$ 时,实现黄光发射 (594/547 双峰存在);单掺 Tb^{3+} (6.0 mol%) 时获得明亮的绿光 ($\lambda_{\text{em}}=547\text{ nm}$)。所得 $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料体现出良好的热稳定性能,在 LEDs 工作温度 (127°C) 下,红光 (594 nm)、绿光 (547 nm) 及黄光 (594 nm 组分) 发光相对强度分别保持 40°C 时强度的 78%、68% 和 81%; $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 纳米晶的荧光衰减符合双指数衰减函数,通过拟合计算得到红光、绿光及黄光纳米晶的平均衰减寿命为 $6.07\text{ }\mu\text{s}$ 、 $6.33\text{ }\mu\text{s}$ 和 $7.07\text{ }\mu\text{s}$ 。基于红光 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、绿光 $\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 以及黄光 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶组装 LEDs 器件,所得 EL 光谱与 PL 光谱相一致,呈现标准 CIE 色坐标:红光 (0.503, 0.276)、绿光 (0.340, 0.446) 以及黄光 (0.380, 0.464),满足固态照明色域要求,为环保型光电材料开发提供了新策略。

第 3 章 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的合成与光电性能研究

3.1 引言

铅基钙钛矿纳米晶材料因其固有的不稳定性与毒性严重阻碍了钙钛矿这一材料的发展。为了解决这一问题, 研究学者致力于开发对温度、湿度抗性更高且绿色环保的无铅钙钛矿纳米晶材料^[120, 121]。无铅钙钛矿纳米晶材料的类型有: ABX_3 , AB_2X_3 , A_3BX_6 , A_2BX_4 等 ($\text{B} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ln}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{In}, \text{Ag}$ 等)。具有这些结构的无铅矿纳米晶材料因其优异的光电性能和对环境友好等特点成为最有前途的候选材料^[122, 123]。对新型无铅钙钛矿纳米晶材料的电子结构、光学性质以及各种应用的相关研究, 可以极大地促进钙钛矿领域的发展和创新。例如, Cheng 等人开发的大尺寸的 CsAg_2I_3 单晶, 可以发出超快的暖白色光, 显示出在辐射闪烁探测器方面的卓越潜力^[124]。同时, Wang 等人通过热注入法制备出了稀土掺杂的 Cs_3TmCl_6 纳米晶, 且该纳米晶在 440 nm 处表现出宽带蓝光发射^[125]。Yuan 等人也报道了一项重要的研究进展, 在热注入法合成 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5: \text{K}^+$ 纳米晶过程中, 加入了 K^+ 辅助钝化, 有效地减少了纳米晶的表面缺陷^[63]。这些研究进展都突出显示了组分设计和缺陷工程在提高材料发光性能方面的重要作用。

与常见的硫化物、氧化物以及氮化物等发光材料相比, 氟化物因声子能量较低, 使得非辐射跃迁的几率较小, 其发光效率较高^[126]。其次, 氟化物的化学热稳定性以及耐腐蚀性要比其他几种发光材料更强。因此, 氟化物常被用作钙钛矿纳米晶的基质材料。近年来, 被公认为第四代照明技术的白光发光二极管 (WLED) 因其低功耗、电光转换效率高、使用寿命长以及节能环保等优点, 已成为现代照明领域的主流^[127, 128]。目前, 商用白光主要是在蓝光 LED 芯片的激发下, 通过组合三种原色荧光粉所产生的^[129]。虽然其在实现商用白光等方面有着重要作用, 但在实际应用的过程中存在着一些不足。蓝光 LED 芯片往往会发出过量的蓝光, 在室内照明的应用中, 可能会对人眼的视网膜造成伤害, 导致视力下降, 严重时可能引发黄斑病变等眼部疾病, 尤其是对老年人和儿童影响较大^[130]。此外, 荧光粉之间的光再吸收和硅树脂基质中的沉淀问题, 还可能导致 WLED 效率的下降

[131, 132]。蓝光 LED 芯片所存在的种种问题，激发了研究学者对开发适用于光学和光电应用的可被紫外光芯片激发的全色单相荧光粉的兴趣。掺杂镧系元素 (RE) 的纳米材料具有独特的光学跃迁 (4f-4f 内跃迁)，对颗粒的大小、形态或配位场变化的敏感性极低，因此特别具有发展前景^[133]。值得注意的是，RE³⁺离子 (RE = Yb、Eu、Tb 等) 可以替代 Zn²⁺和 K⁺晶格位点，从而在 KZnF₃ 中实现有效的离子掺杂^[99]。

在此，我们采用一种简便、环保的溶剂热合成方法制备了 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶。该纳米晶在 375 nm 紫外光激发下可以发出明亮的白光。在 375 nm 激发下，可以观察到明显的发射峰，包括一个宽带蓝光发射峰 (425-525 nm)，以及在 545、594、619 和 704 nm 处的尖锐发射峰。KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶具有良好的热稳定性，当加热到 120 °C 时，495、545 和 594 nm 峰的相对强度分别保持了 40 °C 初始值的 60%、70% 和 90%。发光寿命估计为 18.33 μs。通过在紫外芯片 (λ ≈ 375 nm) 上涂覆白色发光 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶，组装了符合国际照明委员会 (CIE) 色度坐标为 (0.336, 0.333) 的 WLED 器件。所合成的 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅单相白光材料，有着良好的热稳定性，可以作为一种可行的、环保光源在照明和显示应用中具有潜在的应用前景。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品与仪器设备

本章节所涉及的主要药品见表 3-1。需要特别说明的是，表中列举的所有化学试剂均直接使用，并未进一步纯化。

本章所使用的主要仪器设备与第二章相同。

表 3-1 实验原料

Table 3-1 Experimental materials

原料	规格	生产厂家
氟化钾	99%	上海泰坦科技股份有限公司
二水乙酸锌	99%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化铕(III)六水化合物	99%	上海泰坦科技股份有限公司
硝酸铽(III)六水合物	99.99%	上海泰坦科技股份有限公司
油酸	90%	上海泰坦科技股份有限公司
无水甲醇	99.5%	上海泰坦科技股份有限公司
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
硅树脂	商用	深圳市展望隆科技有限公司
紫外-InGaN 芯片	$\lambda=375\text{ nm}$	深圳市展望隆科技有限公司

3.2.2 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的合成

将 929.60 mg 氟化钾溶解在 30 mL 甲醇中，在室温下形成透明溶液。分别将 878.04 mg 二水合乙酸锌、87.12 mg 六水合硝酸铽（III）和 2.82 mg 六水合氯化铕（III）完全溶解在 30 mL 甲醇中，得到均匀的混合溶液。然后，在室温连续搅拌下，将该混合溶液逐渐加入氟化钾溶液中。随后，将 2 mL 油酸（OA）引入混合物中，持续搅拌 1 h。将所得溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中，密封后置于恒温烘箱，在优化条件下进行反应。自然冷却至室温，通过离心分离获得产物，经两次水洗和一次乙醇洗涤后，于 80 °C 干燥 24 h。

3.2.3 基于 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 WLED 组装

将所得 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶与有机硅树脂以 1:5 的质量比混合，充分搅拌均匀。随后，将该混合物均匀涂覆与 UV-InGaN 芯片表面形成厚度为 $1.02 \pm 0.05\text{ mm}$ 的致密荧光涂层，于 60 °C 热固化 2 h，组装出 WLED 发光器件。

3.2.4 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的结构表征与性能表征

样品的结构采用配备 Cu K α 靶为辐射源 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 的 Shimadzu XRD-6100 仪器和傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR, NEXUS) 分析。样品的 zeta 电位由动态光散射仪 (DLS, Zetasizer Pro) 分析。样品的形貌和元素组成由透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCA-LAB 250) 分析。激发光谱和发射光谱是使用配备 450 W 氙灯的日立 F-7100 荧光分光光度计分析, 样品的热稳定性也是由日立 F-7100 荧光分光光度计, 同时配套使用的 TAP-02 高温荧光控制器测量的。样品的时间分辨 PL 衰减曲线由爱丁堡 FLS1000 提供。电致发光光谱通过快速光电测试系统 (HAAS-2000) 获取。

3.3 结果与讨论

图 3-1 所显示的是不同反应温度及不同反应时间下所得 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶材料 PL 图谱。随着反应温度的升高 (见图 3-1 (a)), 该纳米晶的荧光强度先上升, 随后由于温度猝灭效应而下降^[100]。实验结果表明, 合成该纳米晶材料的最佳反应温度为 100 °C。图 3-1 (b) 则展示了反应时间对该

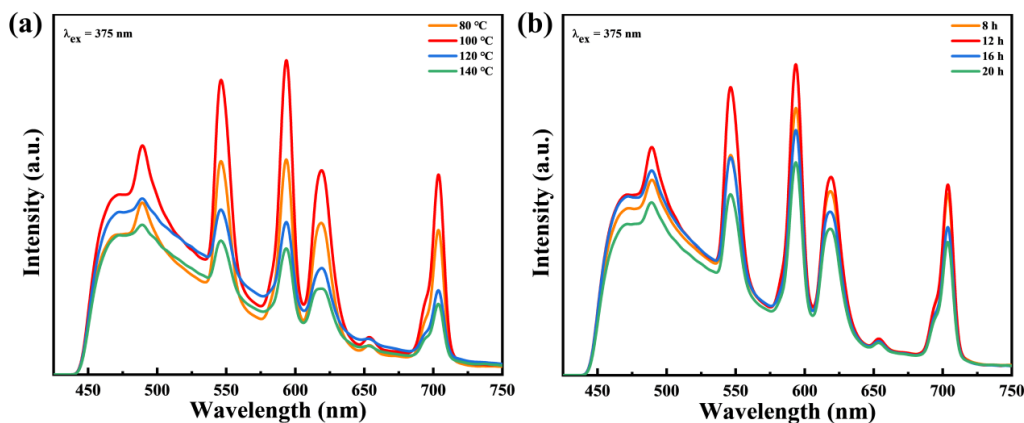


图 3-1 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 (a) 不同合成温度下的 PL 光谱和 (b) 不同合成时间下的 PL 光谱。

Figure 3-1 PL spectra of KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA lead-free chalcogenide nanocrystals at (a) different synthesis temperatures and (b) different synthesis times.

纳米晶材料荧光强度的影响。图中可以看出, 随着反应时间的延长, 该纳米晶的荧光强度呈现先增强后降低的现象, 主要是由晶体缺陷的形成和颗粒团聚等问题

所引起^[101]。结果表明，纳米晶材料的最佳反应时间为 12 h。下文继续对最佳合成条件下所得样品的形貌、结构、光学性能、热稳定性以及基于此发光材料组装的 WLED 器件进行详细分析。

3.3.1 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的形貌与结构分析

通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 来研究油酸 (OA) 和 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺ 颗粒间的化学键合情况 (图 3-2)。图 3-2 (a) 显示的是 OA (a)、KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA (b) 及 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺ (c) 这三种物质的 FT-IR 谱图。从图中可以看出，纯的 OA 在 2923 和 2850 cm⁻¹ 这两个位置出现了很强的特征峰，分别对应的是 CH₂ 不对称和对称伸缩振动。另外，在 1710 cm⁻¹ (C=O 伸缩)、1459 cm⁻¹ (O-H 弯曲) 和 1290 cm⁻¹ (C-O 拉伸) 这些位置也出现了相应的峰^[134-136]。观察 a、b、c 三条 FT-IR 曲线，发现在曲线 b (KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA) 谱图上可以看到 2923、2850、1715、1467、1308 和 1249 cm⁻¹ 处存在明显的振动峰，且 2923 和 2850 cm⁻¹ 处 CH₂ 伸缩峰没有明显偏移，但 C=O 伸缩振动峰 (1710 cm⁻¹ → 1715 cm⁻¹) 和 OH 弯曲振动峰 (1459 cm⁻¹ → 1467 cm⁻¹) 向高波数移动。此外，从 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 的 FT-IR 曲线上观察到，1290 cm⁻¹ 处的 C-O 伸缩峰消失，1308 和 1249 cm⁻¹ 处出现两个新的峰。这一结果证实了羧基和金属离子之间发生了有效

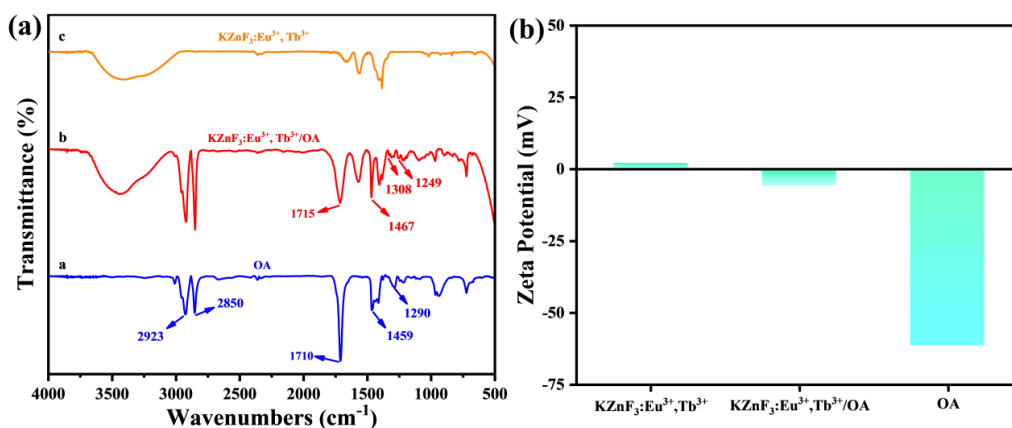


图 3-2 分别为 OA、KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺ 以及 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 的 (a) FT-IR 光谱和 (b) zeta 电位对比图。

Figure 3-2 shows (a) FT-IR spectra and (b) zeta potential comparisons for OA, KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺, and KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA, respectively.

配位，表明 OA 通过形成 Tb-O/Eu-O 键与 Tb³⁺/Eu³⁺ 化学键合^[137-141]。Zeta 电位的测量 (图 3-2 (b)) 也提供了有力证据。KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺ 在去离子水中表面带正

电, OA 则带很强的负电 (-61.66 mV), 二者络合后, $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 的表面电荷也是负的。此外, 从 XPS 数据(图 3-3)中可以看出在 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶中存在 $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{Eu}3\text{d}$ 和 $\text{Tb}4\text{d}$ 峰, 进一步证明了这一结论。这与前面所述, OA 和 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 钙钛矿纳米晶之间通过 $\text{Tb-O}/\text{Eu-O}$ 键形成新的杂化结构相符合。

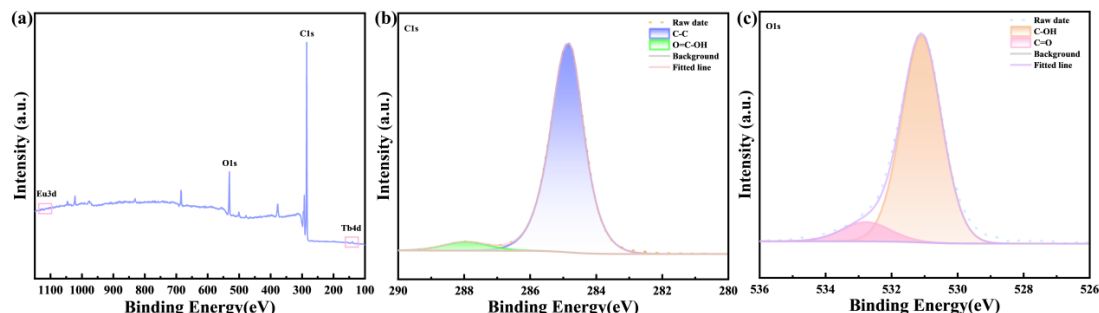


图 3-3 (a) $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 XPS 全谱及 (b) $\text{C}1\text{s}$ 和 (c) $\text{O}1\text{s}$ 的高分辨谱。

Figure 3-3 (a) XPS survey spectrum of $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ lead-free chalcogenide nanocrystals and the high-resolution spectra of (b) $\text{C}1\text{s}$ and (c) $\text{O}1\text{s}$.

采用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 来表征 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料的物相结构和形貌特征 (图 3-4)。从图 3-4 (a) 中可以看出, 该纳米晶材料有着高结晶度。XRD 衍射峰在 2θ 为 21.88° , 31.18° , 44.64° , 55.38° 和 64.91° 处, 分别对应于立方相 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶 (JCPDS No. 01-072-0113, 空间群 Pm-3m , $a=4.0550\text{ \AA}$) 的 (100) , (110) , (200) , (211) 和 (220) 晶面, 且这些峰与标准卡片上的相一致, 这表明 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 成功掺入了 KZnF_3 晶格里面。还有个值得关注的点, 我们没有观察到和 OA 相关的衍射峰, 这意味着 OA 不是简单地吸附在晶体表面, 而是和金属离子发生反应, 形成了化学键。另外, 和最初的 KZnF_3 相比, XRD 的衍射峰出现了轻微的低角度偏移情况。这是由于半径较小的 Zn^{2+} ($0.74\text{ \AA}$) 被半径较大的 Eu^{3+} ($1.07\text{ \AA}$) 和 Tb^{3+} ($0.92\text{ \AA}$) 取代了, 从而引起了晶格的膨胀^[102, 142]。此外, 用 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 部分取代 K^+ ($1.38\text{ \AA}$), 还可能会进一步让结构发生畸变^[143, 144]。图 3-4 (b) 为 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 纳米晶材料的 TEM 图像, 从图中可以看出, 该材料为准立方纳米颗粒, 其尺寸在 $5.7 - 7.1\text{ nm}$ 之间。以上这些表征结果, 共同证明了 OA 与 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶之间通过化学反应, 形成一种新的杂化化合物。

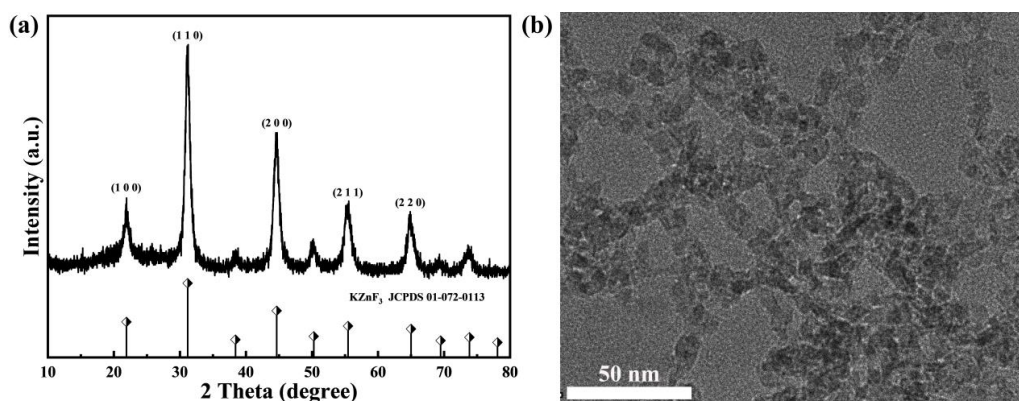


图 3-4 (a) $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 XRD 谱图及 (b) TEM 图像。

Figure 3-4 (a) XRD pattern, and (b) TEM image of the $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ lead-free chalcogenide nanocrystals.

3.3.2 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能分析

$\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶表现出强烈的白光发射。如图 3-5 (a) 所示, 在 594 nm 波长下检测到的 PLE 光谱主激发峰波长为 375 nm, 对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{G}_{2,6}$ 跃迁^[145]。图 3-5 (b) 显示了 375 nm 激发下的 PL 光谱。从 PL 光谱中, 可以观察到主发射峰位于 495 nm 处 ($\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) 的宽带蓝光发射 (425 - 525 nm), 545 nm 处的绿色发射 ($\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 594、619 和 704 nm 处的特征发射 ($\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j, j = 1, 2, 4$)^[146-148]。因此, 该纳米晶在紫外线照射下会发出明亮的白光。

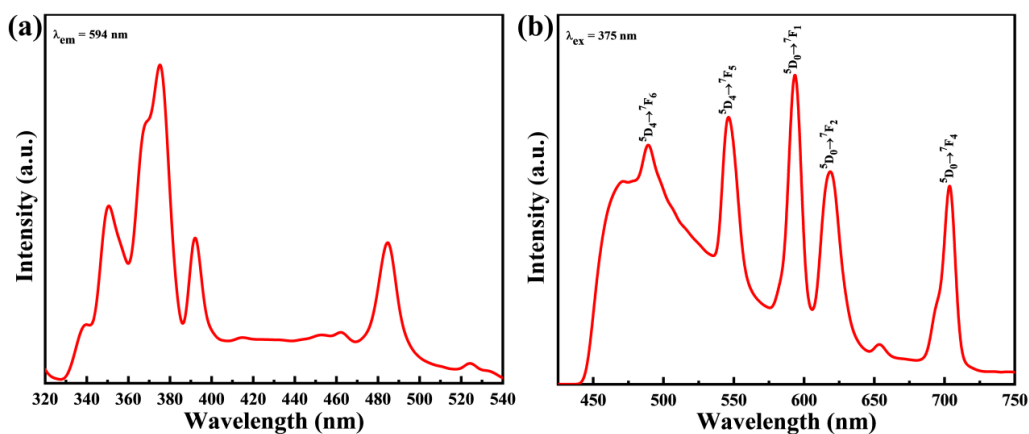


图 3-5 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶的 (a) PLE 光谱和 (b) PL 光谱。

Figure 3-5 (a) PLE and (b) PL spectra of the $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ lead-free chalcogenide nanocrystals.

为了深入了解 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料的光学性质, 在 375 nm 紫外光激发下测试了 $\text{KZnF}_3: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 和 $\text{KZnF}_3:$

Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA 无铅钙钛矿纳米晶的 PL 光谱, 结果如图 3-6 (a) 所示。在 KZnF_3 : Eu^{3+} 中, 发射主峰分别位于 594、619 和 704 nm 处, 分别对应 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁。在 KZnF_3 : Tb^{3+} 中, 观察到主发射峰位于 545 nm 处, 源自 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。而在 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} 共掺杂的体系中, 通过调控掺入的 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的比例, 实现了黄光发射。结合 PL 图谱, 我们发现在 KZnF_3 : Tb^{3+} 和 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} 纳米晶材料中, 在 495 nm 处存在微弱的发射峰, 而在 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA 无铅钙钛矿纳米晶中, 495 nm 处发射峰增强, 且出现明显的蓝光宽带发射峰(425 - 525 nm)。这是因为 OA 和金属离子发生反应, 形成了 Tb-O 配位键, 促进了 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁。从而成功实现了 375 nm 紫外光激发的经 OA 修饰的单相白光纳米晶材料。此外, 从图 3-6 (b) 可以得出, 蓝光发射的相对荧光强度会随着 OA 浓度的增加逐渐增强。这为 OA 能诱导 Tb-O 键的形成, 并能提高 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁的效率供了更多证据。

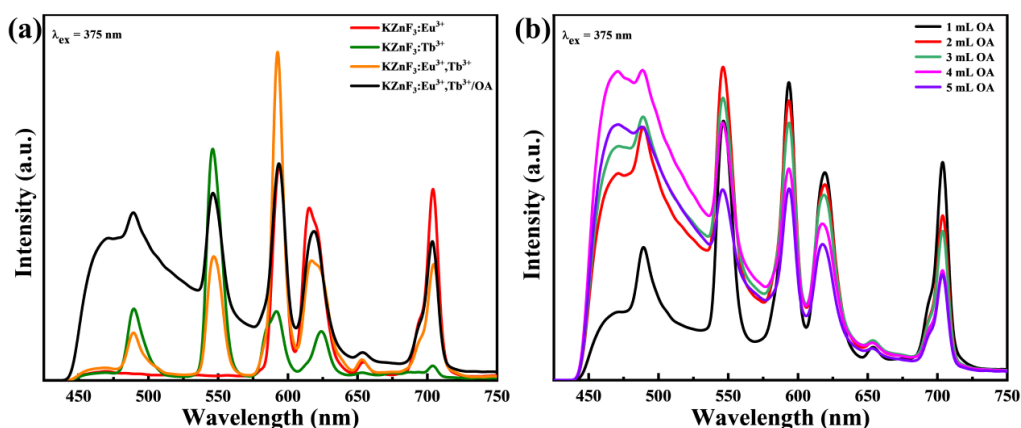


图 3-6 (a) KZnF_3 : Re^{3+} ($\text{Re}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 和 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA 无铅钙钛矿纳米晶的 PL 光谱, 以及 (b) 不同 OA 含量的 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA 纳米晶的 PL 光谱。

Figure 3-6 (a) PL spectra of KZnF_3 : Re^{3+} ($\text{Re}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) and KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA lead-free perovskite nanocrystals, and (b) PL spectra of KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA nanocrystals with different OA contents.

为了验证 495 nm 处蓝光发射源于 Tb-O 基团, 对样品进行不同酸性 pH 值处理。3-7 (a) 所示的是不同 pH 处理下所得样品的 PL 图谱, 从图中观察到随着 pH 值降低, 495 nm 蓝光发射逐渐减弱, 该现象归因于强酸性条件下 Tb-O 键分解导致发光强度减弱。上述结果证明了位于 495 nm 处的宽带蓝光发射(425 - 525 nm)源于 Tb^{3+} 与 Tb-O 配位结构的电子跃迁。图 3-7 (b) 所示的是 KZnF_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} /OA 无铅钙钛矿纳米晶室温下红光 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的 PL 衰减曲线, 其衰减曲线可通过双指数衰减函数(式 2-2)拟合^[11]。在 375 nm 激发下, 594 nm 发射峰

的衰减曲线经双指数拟合计算得到平均寿命为 $18.33\ \mu\text{s}$ ，荧光寿命的延长归因于其表面缺陷的减少。

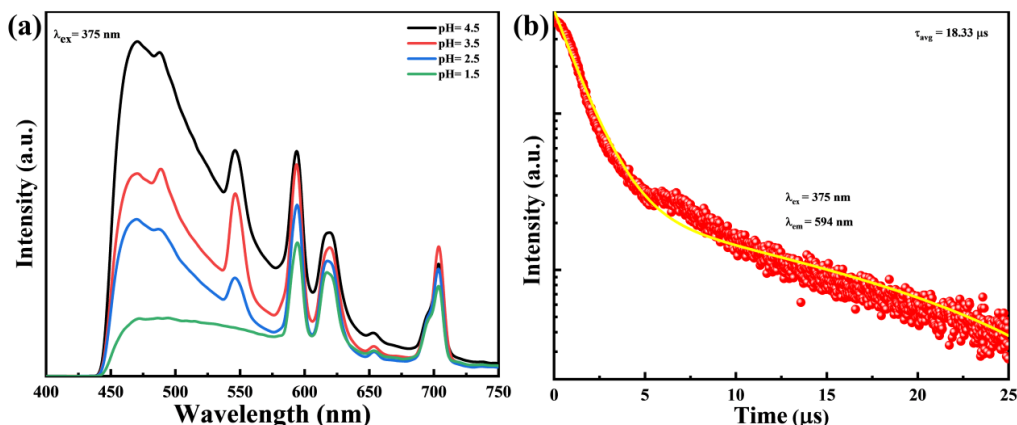


图 3-7 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 (a) 样品在不同酸性 pH 值 (pH = 1.5、2.5、3.5、4.5) 下的 PL 光谱和 (b) 荧光寿命衰减曲线图。

Figure 3-7 (a) PL spectra of the KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA lead-free chalcocite nanocrystals under various acidic pH conditions (pH = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5) and (b) fluorescence lifetime decay curves.

3.3.3 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的热稳定性分析

荧光粉的热稳定性也是 LED 实际应用的重要参数。图 3-8 (a) 显示了在 375 nm 激发下温度从 40 °C 升高到 140 °C 时 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 PL 光谱。图 3-8 (b) 显示了 495, 545 和 594 nm 发射峰在不同温度 (40 - 140 °C) 下的相对 PL 强度。可以观察到，这些发射峰的相对 PL 强度随着温度的升高而逐渐降低。这一现象可归因于晶格振动加剧，导致荧光中心的非辐射跃迁

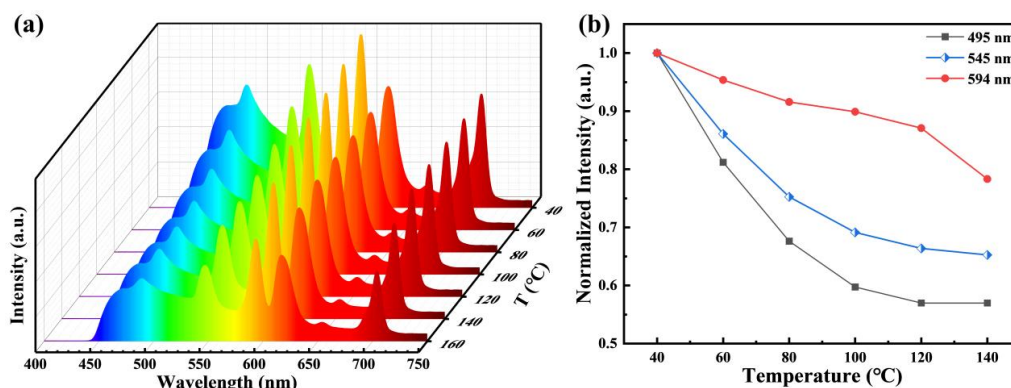


图 3-8 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 (a) 样品在 375 nm 光激发下不同温度时的 PL 光谱和 (b) 主要发射峰相对发射强度随温度的变化。

Figure 3-8 (a) PL spectra of the KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA lead-free chalcocite nanocrystals at different temperatures under 375 nm excitation and (b) relative emission intensity of the main emission peak as a function of temperature.

增强^[149, 150]。值得注意的是, 在 120 °C 时, 495, 545 和 594 nm 峰的相对 PL 强度分别保持了其在 40 °C 时的 60%, 70%和 90%。这些结果表明 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶具有出色的热稳定性, 在 LED 应用中具有广阔的应用前景。

3.3.4 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶的 WLED 器件分析

为验证材料的应用情况, KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶被封装到紫外发光芯片上, 组装了 WLED 器件。图 3-9 (a) 所示的 EL 光谱显示, WLED 的发射峰与荧光粉的发射峰完全吻合。插图显示了 30 mA 驱动电流下工作状态 WLED 发出明亮白光的实物照片, 其 CIE 1931 色度坐标为 (0.336, 0.333), 如图 3-9 (b) 所示。这些研究结果表明, KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶可作为固态照明与显示应用中的高效单相白光荧光粉。

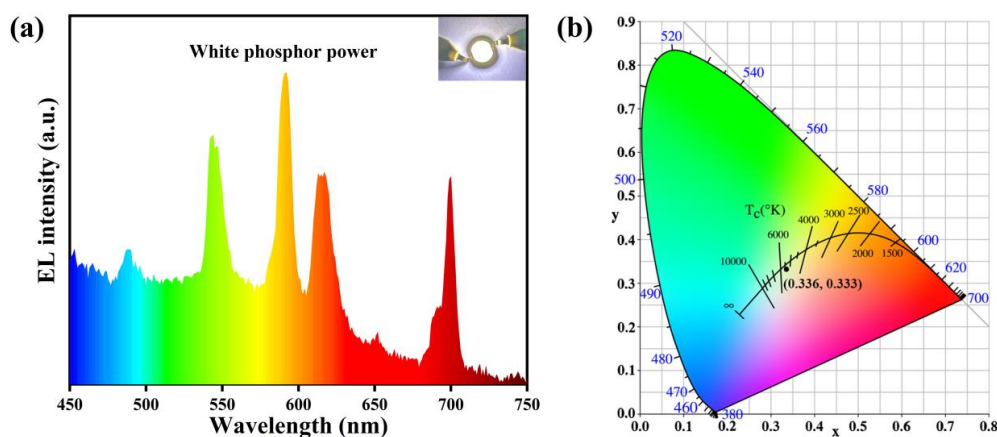


图 3-9 基于 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶制备的 WLED 性能表征: (a) 30 mA 驱动电流下的 EL 光谱及 (b) CIE 1931 色度坐标。插图为 30 mA 工作电流下的 WLED 实物图。

Figure 3-9 Performance characterization of the WLED fabricated with KZnF₃:Eu³⁺, Tb³⁺/OA lead-free chalcocite nanocrystals: (a) EL spectrum under a driving current of 30 mA and (b) CIE 1931 chromaticity coordinates. Inset shows photographs of the WLED under operation at 30 mA.

3.4 本章小结

我们通过一种简便的溶剂热法成功合成了带有 Tb-O 配位基团的 KZnF₃: Eu³⁺, Tb³⁺/OA 无铅钙钛矿纳米晶。该纳米晶在 375 nm 紫外光激发下发出明亮的白光, 并表现出极佳的热稳定性, 当温度升至 120 °C 时, 495、545 与 594 nm 发射峰的相对 PL 强度分别保持 40 °C 初始值的 60%, 70%和 90%。通过双指数函数拟合,

确定了其平均寿命为 18.33 μs 。利用该单相白光荧光粉，成功组装了 WLED 器件，在 30 mA 工作电流下的 CIE 色坐标为 (0.336, 0.333)。这些结果表明， $\text{KZnF}_3\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶是一种具有优异热稳定性的高性能单相荧光粉，在环保型固态照明和显示应用方面具有巨大潜力。

第 4 章 新型无铅 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的合成及其光电性能研究

4.1 引言

近年来,全无机金属卤化物钙钛矿 (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I) 纳米晶因其优越的光学特性,如高光致发光量子产率 (PLQY)、窄发射线宽及宽谱可调性等,被视为照明与显示领域最具潜力的发光材料^[151-155]。然而,铅的毒性和钙钛矿固有的不稳定性严重制约了钙钛矿量子点 (QDs) 的商业化进程^[156]。卤化物钙钛矿纳米晶体的成晶能较低,这是其稳定性较差的主要原因,也使得钙钛矿纳米晶体容易受到多种外部因素的干扰,如光、氧、水分,尤其是热^[157]。因此,寻找无毒且稳定的替代品来获得与传统钙钛矿材料相当的优异光学性能已成为一个紧迫的研究课题。

目前,研究者已利用多种不同金属离子设计合成具有独特结构的无铅发光材料。例如,采用二价金属离子 (如 Sn^{2+} 、 Zn^{2+}) 或三价元素 (如 Sb^{3+} 、 In^{3+}) 替代 Pb^{2+} 以降低钙钛矿毒性,同时保持 CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I) 钙钛矿结构或形成独特晶体结构 (如 $\text{FA}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{SnI}_3$ 、 Cs_3ZnCl_5 或双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaIn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{Cl}_6$)^[158-160]。此外,具有特殊 4f 电子构型的三价镧系离子被广泛引入钙钛矿中,以产生覆盖紫外光 (UV)、可见光 (Vis) 及近红外光谱区 (NIR) 的特征发射^[161, 162]。例如, Yao 等人证实 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 纳米晶体可在 591 和 615 nm 处呈现 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2$) 强橙红光发射,拓展了具有光电子应用潜力的新型无铅卤化物钙钛矿纳米晶体的探索^[163]。Cui 等人近期将 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 离子引入 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米晶体中以获得更稳定的立方双钙钛矿结构^[164]。尽管研究者持续致力于降低钙钛矿纳米晶体毒性并提升其稳定性,但该方向进展仍有限。通常 LED 器件工作温度约为 127 °C^[95], 然而现有无铅钙钛矿材料的热稳定性尚无法满足 LED 应用条件。

在此,我们采用简便环保的水热法首次合成出无毒且热稳定性优异的立方相 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶,其具有强红光发射特性。该纳米晶可在 350 ~ 550 nm 多波长光激发下发射特征红光。当激发波长为 394 nm 时,可观测到位于 594 nm、618 nm、654 nm 及 702 nm 的尖锐发射峰,其 CIE 色度坐标为 (0.632, 0.367), 与国

际标准红光 CIE 值 (0.67, 0.33) 极为接近。同时 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶表现出良好的热稳定性, 当温度升至 200 °C 时其光致发光相对强度仍保持 20 °C 时的 72% 左右, 且三次热循环 (20 ~ 200 °C) 后, 相对荧光强度相较于第一次热循环几乎没发生变化; $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在第一次和第三次热循环后的 XRD 特征衍射峰与 20 °C 完全相符; 在 20 °C 和 180 °C 下 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的荧光衰减寿命分别为 2.10 ms 和 2.04 ms。基于该红色发光纳米晶, 我们在紫外发光芯片 ($\lambda \approx 400 \text{ nm}$) 上组装了红光 LED 器件。本研究首次报道了一种具有优异热稳定性红光发射特性的新型金属氟化物纳米晶, 为萤石型纳米晶的发光应用提供了新思路。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品与仪器设备

本章节所涉及的主要药品见表 4-1。需要特别说明的是, 表中列举的所有化学试剂均直接使用, 并未进一步纯化。

本章所使用的主要仪器设备与第二章相同。

表 4-1 实验原料

Table 4-1 Experimental materials

原料	规格	生产厂家
氯化铕	99%	上海泰坦科技股份有限公司
氢氧化钾	99%	上海泰坦科技股份有限公司
氟化铵	98%	上海泰坦科技股份有限公司
硅树脂	商用	深圳市展望隆科技有限公司
紫外-InGaN 芯片	$\lambda \approx 400 \text{ nm}$	深圳市展望隆科技有限公司

4.2.2 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的制备

$\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶通过绿色简便的水热反应合成。将 0.183 g EuCl_3 粉末溶解于 20 mL 去离子水中。同时, 将 0.504 g KOH 和 0.222 g NH_4F 粉末溶解于 10 mL 去离子水中。随后, 将 EuCl_3 溶液逐滴加入上述混合液中, 所得溶液在室温下充分搅拌 1 h。接着, 将混合溶液转移至 60 mL 聚四氟乙烯内衬中, 密封于不锈钢高压反应釜内, 在优化条件下进行反应。反应釜自然冷却至室温后, 通过离心分离

获得产物，经两次水洗和一次乙醇洗涤后，于 80 °C 干燥 24 h。

4.2.3 基于 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的红光 LED 的组装

$\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶与硅树脂按 1:5 质量比混合后充分搅拌至均匀。将混合物涂覆于紫外发光 InGaN 芯片表面，60 °C 固化 2 h。最终测的复合材料厚度约为 1 mm。

4.2.4 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的结构表征与性能测试

实验室 X 射线衍射 (XRD) 图谱采用配备 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.15405 \text{ \AA}$) 的 Philips X'Pert 仪器采集，扫描范围 20° 至 60° 。高分辨率同步辐射 XRD 数据于欧洲同步辐射装置 (ESRF) ID31 光束线获取，实验采用透射模式，入射 X 射线能量为 75.00 keV ($\lambda = 0.1653 \text{ \AA}$)，采用 Pilatus CdTe 2M 探测器收集强度信号，样品至探测器距离约为 1.5 m。通过 GSAS-II 软件进行 Rietveld 精修解析 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的晶体结构^[165]。材料形貌与结构采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010) 表征。光致发光激发 (PLE) 光谱、发射 (PL) 光谱及量子产率 (PLQY) 通过配备 450 W 氙灯的 F-7100 荧光分光光度计在室温下测试。时间分辨 PL 衰减曲线由 Edinburgh FLS1000 系统测定，电致发光 (EL) 光谱通过 HAAS-2000 快速光电测试系统获取。

4.3 结果与讨论

本研究通过正交实验确定 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的优化合成参数为 140 °C 和 12 h，各实验条件下所得样品的 PL 光谱图见图 4-1。从图 4-1 (a) 中可以看出，随着反应温度升高， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的荧光强度先增加后又降低，这是由于高温使得发光中心的非辐射跃迁概率增加，导致本应通过辐射跃迁释放的能量以热等其他形式耗散而发生的热猝灭^[100]。图 4-1 (b) 中，随着反应时间延长，该纳米晶的荧光强度先增大后降低，这主要是因为当反应时间过长时，晶体中可能产生新的缺陷，颗粒会发生团聚，增加光散射和吸收，同时引入更多的界面缺陷，会导致荧光强度下降^[101]。下文对最佳合成条件下所得样品的形貌、结构、光学性能、热稳定性以及利用该样品所组装的红光 LED 器件进行详细分析。

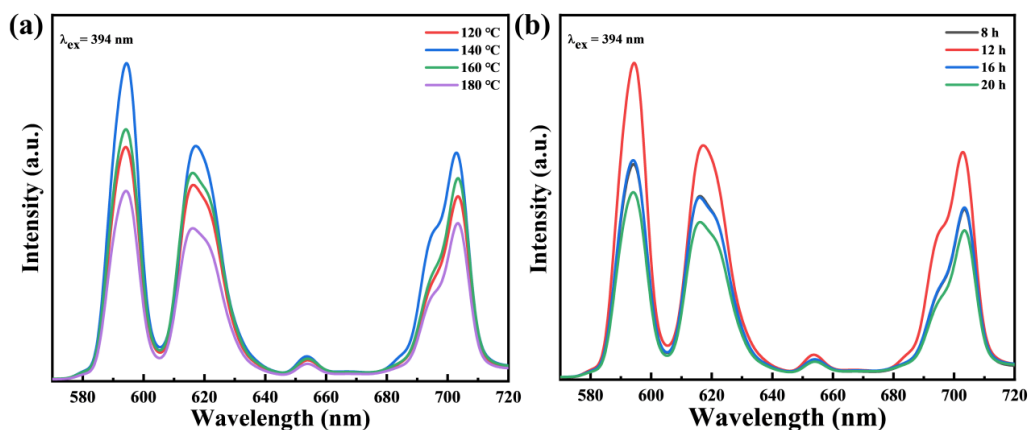


图 4-1 K_{Eu}₄F₁₃ 纳米晶的 (a) 不同合成温度下的 PL 光谱和 (b) 不同合成时间下的 PL 光谱。

Figure 4-1 PL spectra of K_{Eu}₄F₁₃ NCs (a) different synthesis temperatures and (b) different synthesis times.

4.3.1 K_{Eu}₄F₁₃ 纳米晶的形貌与结构分析

如图 4-2 (a) 所示, 通过对 K_{Eu}₄F₁₃ 的高分辨率同步辐射 XRD 数据进行 Rietveld 精修分析, 结果表明所得晶体为立方萤石结构, 所有布拉格峰均归属于

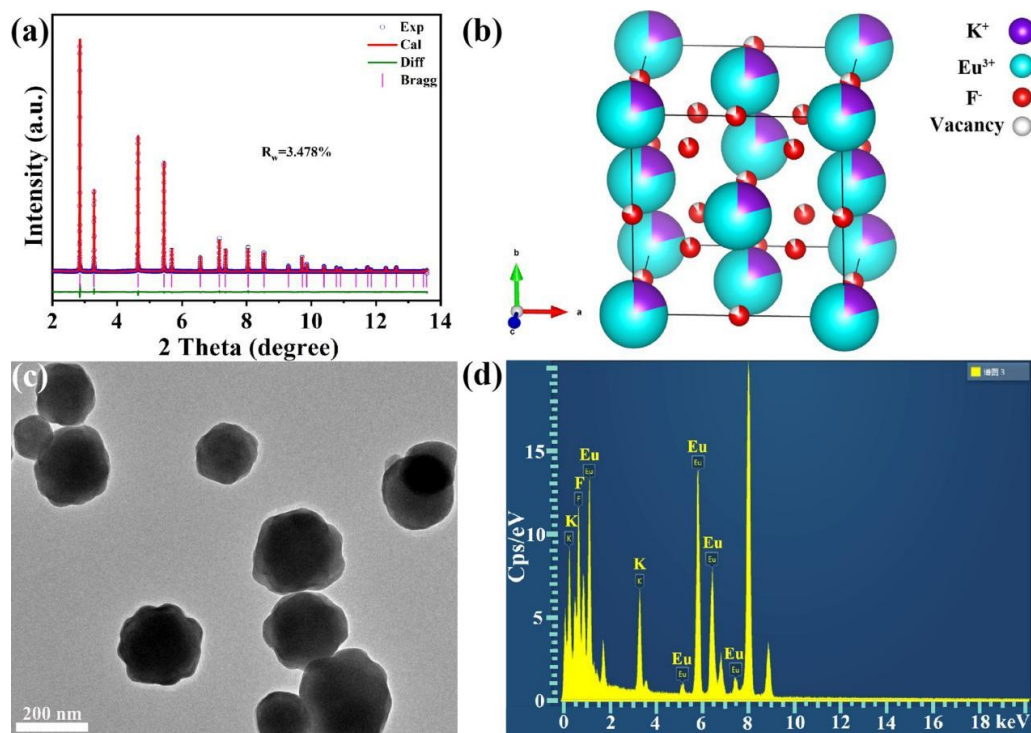


图 4-2 K_{Eu}₄F₁₃ 纳米晶的 (a) 同步辐射 XRD 图谱的 Rietveld 精修结果, (b) 晶体结构示意图, (c) TEM 图像, 以及 (d) EDS 能谱。

Figure 4-2 (a) Rietveld refinement of synchrotron XRD pattern, (b) crystal structure, (c) TEM image, and (d) EDS spectrum of K_{Eu}₄F₁₃ NCs.

Fm-3m 空间群。相较于典型立方萤石结构化合物（如 CaF_2 和 KEuF_4 ）， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 晶格中嵌入了过量氟原子占据（0.5 0 0）位点，在维持立方对称性的同时形成更紧密堆积结构。通过将部分（0.25 0.25 0.25）位点的氟原子迁移至空缺的（0.5 0 0）位点可进一步优化该结构，其可视化模型如图 4-2（b）所示。图 4-2（c）展示了 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 TEM 图像，显示形成了平均粒径 200 nm 的单分散颗粒。通过 TEM-能量色散谱仪（EDS）确认了 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶中 K、Eu、F 元素的存在（图 4-2（d））。通过电感耦合等离子体（ICP）光谱法测定，证实了 Eu/K 化学计量比为 3.96（表 4-2）。

表 4-2 ICP 测试数据

元素	百分含量 (ppm)	百分含量 (ppm)	百分含量 (ppm)	平均百分含量 (ppm)
K	0.28	0.319	0.28	0.293
Eu	4.707	4.611	4.212	4.51

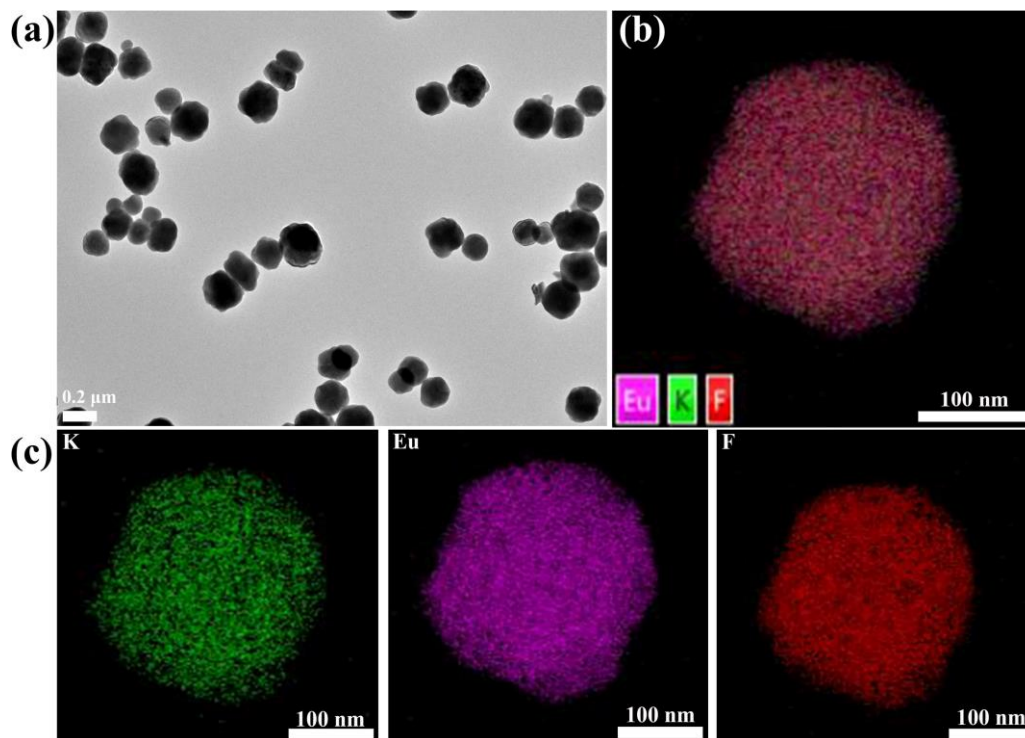
图 4-3（a）TEM 图像，（b） $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶以及（c）K、Eu 和 F 元素的元素映射。

Figure 4-3 (a) TEM image, element mapping of (b) $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs, (c) K, Eu, and F elements.

从元素映射图像（图 4-3）可以看出，纳米晶仅含有 K、Eu 和 F 元素，低倍率 TEM 图像（图 4-3（a））与高倍率图像一致。根据高分辨率同步辐射 XRD 图谱以及 TEM 图像、EDS 光谱和元素映射的结果，我们确认获得了新型无铅立方结构 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶。

4.3.2 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的光学性能分析

$\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的光学性能表征如图 4-4 所示。图 4-4（a）展示了纳米晶的 PLE 与 PL 光谱。从 PLE 图谱观察分析， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的激发光谱峰覆盖 350 ~ 550 nm，表明其可被紫外/蓝光 LED 芯片有效激发；360、375、394、414、463、524 及 533 nm 的尖锐特征峰分别对应于 Eu^{3+} 离子的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4/^5\text{L}_7/^5\text{L}_6/^5\text{D}_3/^5\text{D}_2/^5\text{D}_1$ 电子跃迁^[166-170]。在 394 nm 激发下，PL 光谱于 550 - 725 nm 范围内呈现 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1-4$) 特征发射峰。其中 594 nm 处的强橙红光峰归属于磁偶极 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁^[171]，618 nm 处的红光峰源自超灵敏电偶极 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁^[172]。而 654 与 702 nm 处弱峰分别对应 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁^[169, 170, 172]。同时，图 4-4（b）的 CIE 色度图显示， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的色坐标为 (0.632, 0.367)，接近国际标准红光 (0.67, 0.33)。

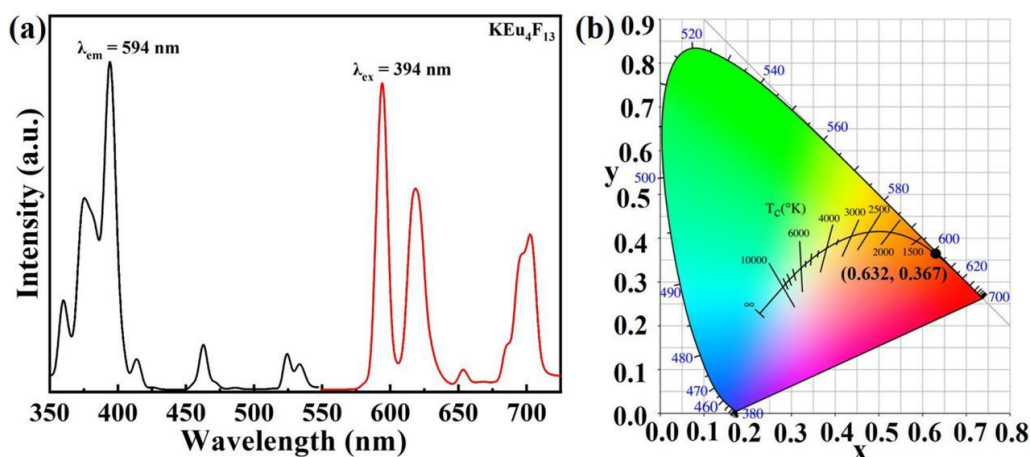


图 4-4 （a） $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 PLE 与 PL 光谱（激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm），以及（b）在 CIE 1931 色度图中的色坐标。

Figure 4-4 (a) PLE and PL spectra ($\lambda_{\text{ex}}=394$ nm), and (b) color coordinates in the CIE 1931 diagram of $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs, respectively.

4.3.3 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的热稳定性分析

$\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的热稳定性是荧光材料在实际照明与显示应用中需考量的关

键性能参数。图 4-5 (a) 和 (b) 分别展示了 20 ~ 200 °C 温度范围内的 PL 光谱和 PL 强度色彩分布图。值得注意的是, 峰位没有偏移, 半峰宽 (FWHM) 保持不变, 相对光致发光强度随温度升高略有下降。这一观察结果归因于 Eu^{3+} 离子磁偶极 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的热猝灭效应^[161]。图 4-5 (c) 显示了在 20 ~ 200 °C 之间连续三次热循环后, 594 nm 峰的相对 PL 强度。随着每次热循环中温度的升高, 相对 PL 强度逐渐下降, 这可能归因于晶格振动猝灭引起的非辐射损耗增强^[102]。然而, 即使温度达到 200 °C, 594 nm 峰的相对 PL 强度仍保持在 20 °C 时的 72% 左右。

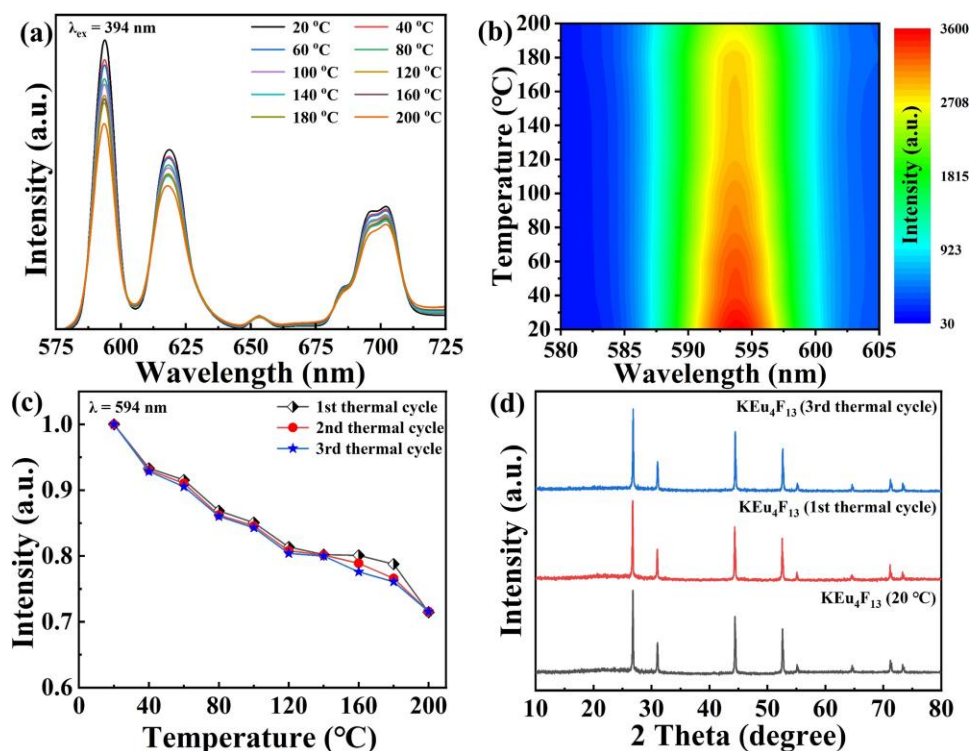


图 4-5 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 (a) 变温 PL 光谱, (b) 色彩分布图, (c) 不同温度下经三次热循环后的 594 nm 相对 PL 强度, 以及 (d) 经过第 1 次和第 3 次热循环后的 XRD 图谱。

Figure 4-5 Temperature-dependent (a) PL spectra, (b) PL spectra mapping, (c) relatively PL intensity of 594 nm after three thermal cycles at different temperature, and (d) XRD patterns at 20 °C, and after the 1st and 3rd thermal cycles of $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs.

此外, 在连续三次热循环中, 相对 PL 强度与初始循环相比几乎不变, 表现出优异的热稳定性。这种行为源于温度猝灭和陷阱辅助热激活过程之间的竞争作用^[102,173]。随着温度升高, 这两种机制的竞争效应达到平衡, 导致 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶中 PL 强度的温度依赖性很小。通常, LED 的工作温度为 127 °C 左右。图 4-5 (d) 显示了样品在 20 °C 以及经过第 1 次和第 3 次热循环后的 XRD 图谱。可以发现, $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在 20 °C 下的特征衍射峰与第 1 次和第 3 次热循环后的 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$

纳米晶完全一致。没有杂质峰，表明即使温度升高和反复热循环， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶仍保持稳定相结构。Li 等人报道了红光发射的 CsPbI_3 量子点，在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下的相对 PL 强度保留了 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 初始值的约 40%^[174]。相比之下， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在相同条件下表现出显著增强的热稳定性。这种优越的性能，以及不含毒性的铅元素，使 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶成为实际照明和显示应用中有前途的候选材料。这种增强的热稳定性可归因于 F 离子半径较小且具有高晶格能所致^[175]。晶格能越大，离子键越强，晶体越稳定。

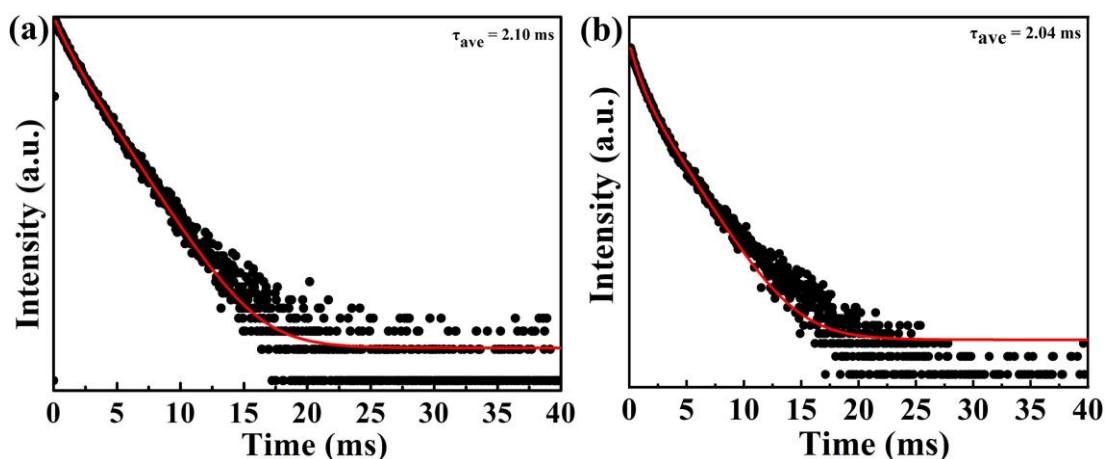


图 4-6 (a) $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 (b) $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 PL 衰减曲线。

Figure 4-6 The PL decay curves of $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs at (a) $20\text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $180\text{ }^\circ\text{C}$.

图 4-6 显示了 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 处测量的 PL 衰减曲线，对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 红光发射跃迁。 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的衰减曲线可以用双指数衰减函数（式 2-2）拟合，得到平均寿命 τ 分别为 2.10 和 2.04 ms。推测， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶由于表面缺陷较少，因此具有更长的荧光寿命^[176]。值得注意的是，在 20 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下测量的 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 PL 寿命几乎相同。这可以归因于 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在高温下仍保持结构完整性，有效抑制了缺陷的形成，从而阻止了非辐射复合路径。

4.3.4 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的红光 LED 器件分析

将 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶红光材料封装于紫外发光芯片组装红光 LED 器件。图 4-7 展示了 20 mA 电流驱动下的电致发光光谱，紫外 LED 的发射峰位于约 408 nm ，而红色发光纳米晶的主发射峰位于 594 、 618 及 704 nm ，与 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的 PL 谱图吻合，插图为工作状态下红光 LED 在 20 mA 电流驱动下发出明亮红光的实

物照片。该结果表明 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在 LED 领域具有良好的应用前景。

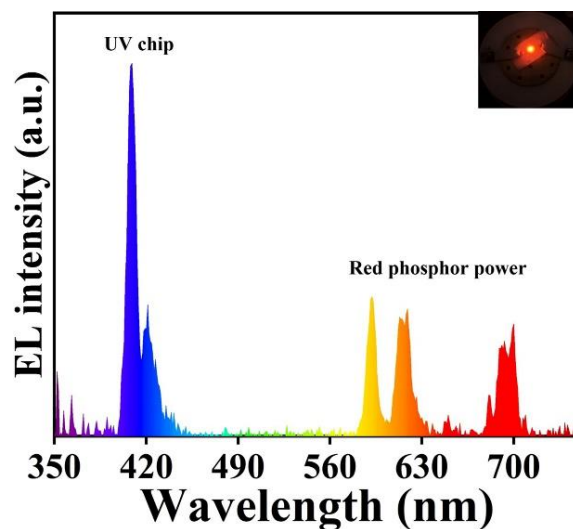


图 4-7 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在 20 mA 正向偏置电流下的 EL 光谱，插图为 20 mA 工作电流下的红光 LED 实物图。

Figure 4-7 Electroluminescence emission spectrum at a forward-bias current of 20 mA for $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ NCs, and the inset is a photograph of working red LED at 20 mA current.

4.4 本章小结

我们利用水热法技术首次获得 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶。通过对高分辨率同步辐射 XRD 数据的详细分析，结合 GSAS-II 计算确定其晶体结构为立方萤石结构。 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在 394 nm 紫外光的激发下具有良好的红光发射和 CIE 色度坐标为 (0.632, 0.367)。同时， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶表现出优异的热稳定性，当温度升至 200 °C 时， $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的相对 PL 发射强度仍能保持在 20 °C 时的 72% 左右，且从 20 °C 升温到 200 °C 三次热循环后，相对荧光强度相较于第一次热循环几乎没发生变化； $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶在第一次和第三次热循环后的 XRD 特征衍射峰与 20 °C 完全相符；在 20 °C 和 180 °C 下 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的荧光衰减寿命分别为 2.10 ms 和 2.04 ms。利用红光 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶，与 UV-LED 芯片组装红光 LED 器件。热稳定性能良好的 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶可以作为一种可行的健康光源，用于照明和显示。

第 5 章 总结与展望

5.1 全文总结

在纳米材料科学的前沿探索中,无铅钙钛矿纳米晶材料因其环境友好性与优秀的光学特性,受到众多研究人员的青睐。传统的铅基钙钛矿纳米晶材料虽然在光电性能上表现良好,但因为它的稳定性差和有毒铅元素的存在,就像一把双刃剑一样,在带来优异性能的同时,也对环境和人类健康构成了潜在威胁。针对这一问题,本论文合成了几种无铅氟化物纳米晶材料,并通过稀土离子掺杂来提升其材料性能。系统的研究了这些纳米晶材料的形貌与结构、光学性能、热稳定性及其应用。所取得的研究成果如下:

(1) 采用简单便捷的溶剂热法合成了具有立方结构的 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶材料,并通过稀土离子的掺杂,制备了 $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ (其中 $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) 无铅钙钛矿纳米晶材料。我们通过研究发现: $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红光材料的激发波长为 392 nm, 主要发射波长为 594 nm; 当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5%、反应温度为 120 °C、反应时间为 12 h 时所得材料荧光性能最佳, 其荧光衰减寿命 τ 为 6.07 μs 。 $\text{KZnF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 绿光材料的激发波长为 251 nm, 主要发射波长为 547 nm; 当 Tb^{3+} 掺杂浓度为 6%、反应温度为 100 °C、反应时间为 12 h 条件下所得材料荧光性能最佳, 荧光衰减寿命 τ 为 6.33 μs 。通过 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 调控, 当 $n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Tb}^{3+}}=1:25$ 时, 获得了激发波长为 251 nm 的 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 黄光材料, 其在 120 °C 条件反应 12 h 时所得样品荧光性能最佳, 经计算得到 τ 为 7.07 μs 。并且, 所制备的 $\text{KZnF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料, 在 127 °C 下, 红光、绿光和黄光材料的相对荧光强度分别保持在 40 °C 时的 78%、68% 和 76%, 并基于以上纳米晶材料分别组装了红、绿和黄光 LEDs 器件, 为后续的实际照明应用奠定了基础。

(2) 同样采用溶剂热法, 并在前面所合成的稀土离子共掺杂 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 无铅纳米晶材料的基础上, 通过往体系中引入 OA, 成功制备了在 375 nm 激发下呈现明亮白光的 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料。通过对该纳米晶材料进行 FT-IR、XPS、Zeta 电位以及 XRD 的表征分析, 证实了 OA 通过 Tb-O/Eu-O 键与 $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 无铅钙钛矿纳米晶基质材料形成新型杂化结构。

该白光材料在反应温度为 120 °C 和、反应时间 12 h 时，所得样品荧光性能最佳，测得 τ 为 18.33 μ s。并且，所制备的 $\text{KZnF}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{OA}$ 无铅钙钛矿纳米晶材料，在温度升至 120 °C 时，495、545 与 594 nm 发射峰的相对荧光强度分别保持在 40 °C 时的 60%、70% 与 90%。并利用其组装了 CIE 色坐标为 (0.336, 0.333) 的 WLED 器件。

(3) 通过绿色环保的水热法合成了新型 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶，并对该纳米晶进行高分辨率同步辐射数据测试并结合 GSAS-II 计算、TEM 及 EDS 能谱的表征分析，确定了其为平均粒径 200 nm 的具有立方萤石结构单分散颗粒。 $\text{KEu}_4\text{F}_{13}$ 纳米晶的最佳反应温度和时间分别为 140 °C、12 h，在 394 nm 紫外光的激发下得到主峰位于 594 nm 和 618 nm 的窄带红光发射峰，光致发光寿命约为 2.10 ms。所制备纳米晶具有优秀的热稳定性，在温度升高到 200 °C 时，相对荧光强度还能达到 20 °C 下的 72% 左右，且三次热循环后的相对荧光强度与第一次热循环相比几乎未发生变化，第一次与第三次热循环后的 XRD 衍射峰与 20 °C 时的衍射峰完全相符。最后，利用其与商用紫光芯片进行了封装，组装出了 CIE 色度坐标为 (0.632, 0.367) 红光 LED 器件。

5.2 展望

无铅钙钛矿纳米晶材料因其载流子迁移率高、介电性能独特、缺陷容忍度高以及柔韧性好等特点，被广泛应用于能源、光电以及生物传感器等领域。因此，其研究热度一直高居不下。本论文已合成出了性能优异的纳米晶材料，并将其应用于 LED 器件的组装中。虽在其制备与应用方面有了一定的进展，但仍有些问题需要后续进行探索研究：

(1) 溶剂热法目前在合成钙钛矿纳米晶时对反应条件十分敏感，需要操作者严格控制温度、溶剂种类以及反应时间等参数，这使得钙钛矿纳米晶在大规模生产中的应用受到了一定限制。因此，开发低温、批量生产的合成技术显得非常重要。

(2) 为了将机理探讨的更加深入，可能需要借助原位同步辐射、球差电镜等先进表征手段，来更好地揭示路径与晶界缺陷的动态演化规律。

(3) 无铅钙钛矿纳米晶的性能容易受到环境变化（高温、长时间光照等）

的影响而导致其性能退化，这一点是影响它在商业化进程中的很大阻碍。因此，后续的研究可以尝试开发新型的封装材料和技术，或者对材料进行表面修饰的方法来提高这一材料的稳定性。

参考文献

- [1] TSAI H, NIE W, BLANCON J-C, etc. High-efficiency two-dimensional ruddlesden–popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [2] HAN Y, ZHAO H, DUAN C, etc. Controlled n-doping in air-stable CsPbI₂Br perovskite solar cells with a record efficiency of 16.79% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1909972.
- [3] XING J, YAN F, ZHAO Y, etc. High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6623-6630.
- [4] LIN K, XING J, QUAN L N, etc. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [5] ZHU H, FU Y, MENG F, etc. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [6] ZHANG N, FAN Y, WANG K, etc. All-optical control of lead halide perovskite microlasers [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1770.
- [7] CHENG X, YUAN Y, JING L, etc. Nucleation-controlled growth of superior long oriented CsPbBr₃ microrod single crystals for high detectivity photodetectors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(45): 14188-14197.
- [8] DENG J, LI J, YANG Z, etc. All-inorganic lead halide perovskites: a promising choice for photovoltaics and detectors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(40): 12415-12440.
- [9] NIE W, BLANCON J-C, NEUKIRCH A J, etc. Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11574.
- [10] DIVITINI G, CACOVICH S, MATTEOCCI F, etc. In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(2): 15012.
- [11] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, etc. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic

- materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [12] LV W, LI L, LI M, etc. Self-assembly of completely inorganic perovskite nanocrystals with improved stability by anchoring on kaolinite lamellae [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(6): 1901485.
- [13] WANG D, LI W, DU Z, etc. CoBr₂-doping-induced efficiency improvement of CsPbBr₃ planar perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(5): 1649-1655.
- [14] YI Z, LADI N H, SHAI X, etc. Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications? [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(4): 1276-1289.
- [15] WANG K, HUO J, CAO L, etc. Fully methylammonium-free stable formamidinium lead iodide perovskite solar cells processed under humid air conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(10): 13353-13362.
- [16] ZHUANG Y, WANG C, QU W, etc. A planar disk electrode chip based on MWCNT/CS/Pb²⁺ Ionophore IV nanomaterial membrane for trace level Pb²⁺ detection [J]. *Molecules*, 2023, 28(10): 4142.
- [17] YU L, DUAN H, YU Y, etc. Dose-dependent effects of chronic lead toxicity in vivo: focusing on trace elements and gut microbiota [J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134670.
- [18] ZHANG J, WANG M, YANG K. Identification of copper and lead pollution elements based on spectra of corn leaves in different leaf layers [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, 329: 125516.
- [19] VALLVERDÚ-COLL N, MATEO R, MOUGEOT F, etc. Immunotoxic effects of lead on birds [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 689: 505-515.
- [20] MANDAL J, BAKARE W A, RAHMAN M M, etc. Varietal differences influence arsenic and lead contamination of rice grown in mining impacted agricultural fields of Zamfara State, Nigeria [J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135339.
- [21] IMSILP K, LANSUBSAKUL N, THONG-ASA W, etc. Potential non-carcinogenic and carcinogenic health risks of elements of health concern bioaccumulated in seafood from local fish rafts in Trang province, Thailand [J].

- Journal of Agriculture and Food Research, 2024, 18: 101272.
- [22] WANG M, WANG W, MA B, etc. Lead-free perovskite materials for solar cells [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 62.
 - [23] DUAN C, ZHAO Z, YUAN L. Lead-free cesium-containing halide perovskite and its application in solar cells [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2021, 11(5): 1126-1135.
 - [24] TAMBWE K, ROSS N, BAKER P, etc. Humidity sensing applications of lead-free halide perovskite nanomaterials [J]. Materials, 2022, 15(12): 4146.
 - [25] BHAUMIK S, RAY S, BATABYAL S K. Recent advances of lead-free metal halide perovskite single crystals and nanocrystals: synthesis, crystal structure, optical properties, and their diverse applications [J]. Materials Today Chemistry, 2020, 18: 100363.
 - [26] ESTEKI M, KHAJEHODDIN S A, SAFAEE A, etc. LED systems applications and LED driver topologies: a review [J]. IEEE Access, 2023, 11: 38324-38358.
 - [27] OH P-S, JEONG H-J. Therapeutic application of light emitting diode: Photo-oncologic approach [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2019, 192: 1-7.
 - [28] JIN S, YUAN H, PANG T, etc. Highly bright and stable lead-free double perovskite white light-emitting diodes [J]. Advanced Materials, 2024, 36(4): 2308487.
 - [29] YAN S, LIU S, TENG Z, etc. High quality lead-free perovskites toward white light emitting diodes and X-ray imaging [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(43): 16294-16300.
 - [30] GLÜCK N, BEIN T. Prospects of lead-free perovskite-inspired materials for photovoltaic applications [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(12): 4691-4716.
 - [31] XIAO Z, SONG Z, YAN Y. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. Advanced Materials, 2019, 31(47): 1803792.
 - [32] HU H, DONG B, ZHANG W. Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11436-11449.
 - [33] YUAN S, LI Z, WANG Y, etc. Theoretical study and analysis of CsSnX_3 ($\text{X} =$

- Cl, Br, I) all-inorganic perovskite solar cells with different X-Site elements [J]. *Molecules*, 2024, 29(11): 2599.
- [34] WANG M, SHI Y. Recent progress in all-inorganic tin-based perovskite solar cells: a review [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(4): 1117-1136.
- [35] LIU J, SONG J, ZHANG M, etc. First-principles investigations on the structural and optoelectronic properties of lead-free perovskite Mn:CsSnX_3 [J]. *Physics Letters A*, 2024, 528: 130036.
- [36] ZHANG C, WANG H, HUANG W, etc. A systematical study on bands and defects of CsBX_3 (B = Pb, Sn, Ge, X = Cl, Br, I) perovskite based on first principles [J]. *Molecules*, 2024, 29(11): 2479.
- [37] NGUYEN T, VO K, LIN M-F. Electronic and optical properties of CsGeX_3 (X= Cl, Br, and I) compounds [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(29): 25210-25218.
- [38] MEN L, ROSALES B A, GENTRY N E, etc. Lead-free semiconductors: soft chemistry, dimensionality control, and manganese-doping of germanium halide perovskites [J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(3): 334-339.
- [39] ZHAO S, LAN C. Density functional study on electronic properties of transition metal-based vacancy-ordered halide perovskites [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 759: 138053.
- [40] ASLAM S, BAKHSH S, YUSOF Y, etc. Structural and optical properties of vacancy-ordered double halide perovskites, Cs_2TiI_6 films [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 296: 116645.
- [41] SOARES C C S, RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ J S, GÓMEZ M A P, etc. Strong electron–phonon coupling in vacancy-ordered Cs_2SnBr_6 double perovskite [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(41): 16758-16765.
- [42] DEHINGIA A, SHABIR A, TAN C M, etc. Compositionally engineered vacancy-ordered double-perovskite nanocrystals for photovoltaic application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171706.
- [43] JU D, ZHENG X, YIN J, etc. Tellurium-based double perovskites A_2TeX_6 with tunable band gap and long carrier diffusion length for optoelectronic applications [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 228-234.
- [44] LIU R, ZHANG W, LI G, etc. Excitation wavelength tunable white light emission in vacancy-ordered double perovskite [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(83): 10943-10946.

- [45] JIANG Y, ZHANG H, QIU X, etc. The air and thermal stabilities of lead-free perovskite variant Cs_2SnI_6 powder [J]. *Materials Letters*, 2017, 199: 50-52.
- [46] KAVANAGH S R, SAVORY C N, LIGA S M, etc. Frenkel excitons in vacancy-ordered titanium halide perovskites (Cs_2TiX_6) [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(47): 10965-10975.
- [47] HABIB H, HALEEM M, RASHID M, etc. Systematic analysis of lead-free halide K_2SnX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) double perovskites for solar cell applications [J]. *Journal of Computational Electronics*, 2024, 23(6): 1262-1283.
- [48] LIU D, PENG H, ZENG H, etc. A promising all-inorganic double perovskite Rb_2TiBr_6 for photovoltaic applications: Insight from first-principles calculations [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 303: 122473.
- [49] LIU D, ABZAKH B A, KAZAKOVA E A, etc. Wave function localization reduces the bandgap of disordered double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(45): 11268-11274.
- [50] ZHANG Y, SONG Y, LU Y, etc. Thermochromic $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single crystal with decreased band gap through order-disorder transition [J]. *Small*, 2022, 18(24): 2201943.
- [51] YU Q, ZHANG P, HAO S, etc. Investigation of bandgap and optical properties of $\text{Ag}^+/\text{Al}^{3+}$ co-alloyed lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ [J]. *Optical Materials*, 2025, 160: 116768.
- [52] VOLONAKIS G, HAGHIGHIRAD A A, MILOT R L, etc. $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(4): 772-778.
- [53] ZI L, FAN X, GUAN S, etc. Efficient lead-free double perovskite Phosphors enabled by Sb^{3+} and Gd^{3+} co-doping toward plant lighting LEDs [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(9): 2144-2150.
- [54] RAY A, DE TRIZIO L, ZITO J, etc. Light emission from low-dimensional Pb-free perovskite-related metal halide nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(4): 2202005.
- [55] PAL J, MANNA S, MONDAL A, etc. Colloidal synthesis and photophysics of $\text{M}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{M} = \text{Cs}$ and Rb) nanocrystals: lead-free perovskites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14187-14191.
- [56] SAPAROV B, HONG F, SUN J-P, etc. Thin-film preparation and

- characterization of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$: a lead-free layered perovskite semiconductor [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(16): 5622-5632.
- [57] FAN Q, LIU D, LIAO Z, etc. Ru^{3+} -doped lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ for photocatalytic selective oxidation of sulfides to sulfoxides using trace water as an oxygen source [J]. Journal of Catalysis, 2025, 443: 115945.
- [58] GUO W-H, SHI J-J, ZHU Y-H, etc. Two-dimensional 111-type in -based halide perovskite $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with optimal band gap for photovoltaics and defect-insensitive blue emission [J]. Physical Review Applied, 2020, 13: 024031.
- [59] HAI Y, HUANG W, LI Z, etc. Morphology regulation and photocatalytic CO_2 reduction of lead-free perovskite $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ microcrystals [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(6): 5913-5917.
- [60] AHMAD K, RAZA W, ALSULMI A, etc. Improved hydrogen production using lead-free and air stable perovskite-like $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 307: 128159.
- [61] LIU Y, YUN R, YANG H, etc. Lattice doping of lanthanide ions in Cs_2ZrCl_6 nanocrystals enabling phase transition and tunable photoluminescence [J]. Materials Horizons, 2024, 11(21): 5341-5351.
- [62] WU J, WANG X, HU J, etc. Ultra-small cesium silver bismuth bromide quantum dots fabricated by modified hot-injection method for highly efficient degradation of contaminants in organic solvent [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 152: 577-583.
- [63] YUAN X-R, ZHANG X-S, ZHAO X-Y, etc. Achieving high quantum efficiency in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals by the a-site ion substitution for flexible blue electroluminescence devices and enhanced photovoltaic cells [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(19): 23214-23227.
- [64] WU X, YU Y, LI K, etc. NIR-II luminescence and temperature sensing properties based on double perovskite $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phosphor [J]. Journal of Luminescence, 2024, 275: 120783.
- [65] SUN H, LI X, ZHANG A, etc. Optical properties and application of Dy^{3+} -doped $\text{Cd}_2\text{CaTeO}_6$ yellow phosphors for white LEDs [J]. Journal of Electronic Materials, 2025, 54(3): 2287-2296.
- [66] HE J, WANG Z, ZHANG H, etc. A samarium (III)-activated tantalum-based

- double perovskite phosphor with high thermostability [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 169: 113142.
- [67] CAO J, TANG B, LI T, etc. Investigating energy transfer in lanthanide-doped double perovskites exhibiting visible and near-infrared emission [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(39): 15981-15986.
- [68] ZHOU J, XIA Z, MOLOKEEV M S, etc. Composition design, optical gap and stability investigations of lead-free halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15031-15037.
- [69] LI Y, CHEN C, JIN M, etc. Multi-mode excited $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ based double perovskite phosphor for anti-counterfeiting [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 247: 118915.
- [70] ZHAO Y, YANG X, YANG L, etc. Advanced optical information encryption enabled by polychromatic and stimuli-responsive luminescence of Sb-doped double perovskites [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(24): 2308390.
- [71] RAJEEVAN G, RAMESH A, MADANAN A S, etc. Efficient nanostructured $\text{Cs}_2\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$ perovskite as a fluorescent sensor for the selective “switch off” detection of nitrobenzene [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 318: 124481.
- [72] WANG J, HUANG Y, GAO Z, etc. Lead-free antimony-based perovskite nanocrystals as a fluorescent nanoprobe for the turn-on detection of trace water in organic solvents [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(7): 7958-7965.
- [73] PAN H, XU X, LIU J, etc. Microwave-assisted synthesis of blue-emitting cesium bismuth bromine perovskite nanocrystals without polar solvent [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161248.
- [74] REYES-FRANCIS E, ECHEVERRÍA-ARRONDO C, ESPARZA D, etc. Microwave-mediated synthesis of lead-free cesium titanium bromide double perovskite: a sustainable approach [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(3): 1728-1736.
- [75] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, etc. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [76] HEO J H, SONG D H, HAN H J, etc. Planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with constant 17.2% average power conversion efficiency irrespective of the

- p>scan rate [J].
- Advanced Materials*
- , 2015, 27(22): 3424-3430.
- [77] HUANG J, WANG H, JIA C, etc. High-efficiency and ultra-stable cesium–bismuth-based lead-free perovskite solar cells without modification [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(12): 3383-3389.
- [78] YAO R, JI S, ZHOU T, etc. Self-energy correction and numerical simulation for efficient lead-free double perovskite solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(6): 5253-5261.
- [79] MAHEDI A H, RAHMAN M S, TAREKUZZAMAN M, etc. Probing the impact of HTL layers on CsGeCl₃-based perovskite solar cells for photovoltaic performance [J]. *Solar Energy*, 2025, 289: 113338.
- [80] ZHANG Y, MA Y, WANG Y, etc. Lead-free perovskite photodetectors: progress, challenges, and opportunities [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(26): 2006691.
- [81] LI Y, SHI Z, LEI L, etc. Ultrastable lead-free double perovskite photodetectors with imaging capability [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(10): 1900188.
- [82] WEI C, WANG J, WANG L, etc. Highly efficient flexible photodetectors based on Pb-free CsBi₃I₁₀ perovskites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(22): 28845-28852.
- [83] TONG X-W, KONG W-Y, WANG Y-Y, etc. High-performance red-light photodetector based on lead-free bismuth halide perovskite film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18977-18985.
- [84] GAO Z, ZHOU H, DONG K, etc. Defect passivation on lead-free CsSnI₃ perovskite nanowires enables high-performance photodetectors with ultra-high stability [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 215.
- [85] LIN Z, LIN Z, WU H, etc. Plasma-enhanced grain growth and non-radiative recombination mitigation in CsSnBr₃ perovskite films for high-performance, lead-free photodetectors [J]. *Small*, 2025, 21(6): 2411086.
- [86] LI X, LIANG H, ZHENG C, etc. White light emitting diodes based on lanthanide ions doped Cs₂NaInCl₆ double perovskites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966: 171542.
- [87] YANG G, BAI S, LI X, etc. Tunable and efficient photoluminescence of lanthanide-doped Cs₂NaScCl₆ double perovskite single crystals toward multifunctional light-emitting diode applications [J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2023, 15(20): 24629-24637.
- [88] LI S, ZHU C, WANG J, etc. Realizing efficient photoluminescence spectral modulation via $\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ co-doping in $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ double perovskites [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(13): 4720-4727.
- [89] THAKUR D, CHANG S H. Material properties and optoelectronic applications of lead halide perovskite thin films [J]. Synthetic Metals, 2024, 301: 117535.
- [90] WU H, WANG S, CAO F, etc. Ultrastable inorganic perovskite nanocrystals coated with a thick long-chain polymer for efficient white light-emitting diodes [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(6): 1936-1940.
- [91] WANG Y, DANG P, QIU L, etc. Multimode luminescence tailoring and improvement of $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ cryolite crystals via $\text{Sb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ alloying for versatile photoelectric applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(45): e202311699.
- [92] MIN H, CHANG J, TONG Y, etc. Additive treatment yields high-performance lead-free perovskite light-emitting diodes [J]. Nature Photonics, 2023, 17(9): 755-760.
- [93] HAO X, LIU H, DING W, etc. Zn^{2+} -doped lead-free CsMnCl_3 nanocrystals enable efficient red emission with a high photoluminescence quantum yield [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(21): 4688-4694.
- [94] WANG W, SONG S, LV P, etc. Thermally stable rare-earth Eu^{3+} -doped CsPbCl_3 perovskite quantum dots with controllable blue emission [J]. Journal of Luminescence, 2023, 260: 119894.
- [95] WU H, FEI G T, GAO J, etc. Single-phase organic-inorganic hybrid nanoparticles for warm-white lighting [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(7): 9112-9116.
- [96] ZHAO B, LIAN Y, CUI L, etc. Efficient light-emitting diodes from mixed-dimensional perovskites on a fluoride interface [J]. Nature Electronics, 2020, 3(11): 704-710.
- [97] CAO D, YIN C, SHI D, etc. Cubic perovskite fluoride as open framework cathode for Na-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(28): 1701130.
- [98] LEE H-W, HUH Y-D. Preparation of transparent suspensions of tunable-emission $\text{CaMoO}_4:(1-x)\text{Eu}^{3+},(x)\text{Tb}^{3+}$ nanophosphors [J]. Optical Materials,

- 2021, 111: 110594.
- [99] SONG E-H, DING S, WU M, etc. Temperature-tunable upconversion luminescence of perovskite nanocrystals $\text{KZnF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(27): 4209-4215.
- [100] FANG X, CHEN Z, LEUNG M H M, etc. Photo-induced synthesis of ytterbium and manganese-doped CsPbCl_3 nanocrystals for visible to near-infrared photoluminescence with negative thermal quenching [J]. *Advanced Science*, 2025, 12(4): 2408927.
- [101] MORE M A, MORE S A, FEMI M D, etc. Influence of the variation in hydrothermal reaction time on the structural, optical and electrical properties of NiTiO_3 perovskite and its application for gas sensing [J]. *Interactions*, 2024, 245(1): 358.
- [102] ZHU Z, WANG Y, LI Y, etc. A new lead-free $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ perovskite material for light-emitting diodes [J]. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2024, 18(5): 2300445.
- [103] WANG S, CHEN D, HU J, etc. Boosting characteristic emissions of lanthanide in $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_{6-x}\text{Br}_x$ double perovskites via mixing halide [J]. *Journal of Rare Earths*, 2025, 43(1): 39-46.
- [104] PARRA D F, MARCHINI L G, FELINTO M C F C, etc. A new strategy to prepare high luminescent films containing polypropylene and polyamide doped with Eu^{3+} β -diketonate complex [J]. *Optical Materials*, 2024, 152: 115396.
- [105] DAI Y, TAN J, LI W, etc. Research on the preparation of glass ceramics from yellow phosphorus slag doped with Tb^{3+} versus co-doped with Tb^{3+} - Eu^{3+} and its luminescent properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177391.
- [106] YANG D, CUI R, DENG C. High quality white light emission from Sb^{3+} , Tb^{3+} and Mn^{2+} co-doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ double perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(5): 2247-2256.
- [107] GAO D, LIU S, LI Y, etc. Auto-combustion synthesis of Sm^{3+} -doped NaYF_4 phosphors: concentration quenching, optical transition and luminescent properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 297: 127388.
- [108] ZHANG X, SU J, YAN X, etc. Concentration quenching and thermal stability of Eu^{2+} emission in green emitting phosphor $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ [J]. *Solid State*

- Sciences, 2020, 99: 106050.
- [109] YANES A C, DEL-CASTILLO J, ORTIZ E. Energy transfer and tunable emission in BaGdF₅: RE³⁺ (RE= Ce, Tb, Eu) nano-glass-ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 773: 1099-1107.
- [110] ALVAREZ-RAMOS M E, ALVARADO-RIVERA J, FÉLIX-DOMÍNGUEZ F, etc. Multicolor green to orange-red emission of Tb³⁺ and Eu³⁺-codoped tellurite glasses: Eu³⁺ concentration and Tb³⁺ → Eu³⁺ energy transfer [J]. Applied Physics A, 2022, 129(1): 75.
- [111] ZHU G, LI Z, WANG C, etc. Novel red-emitting phosphor Ba₃ZrNb₄O₁₅:Pr³⁺: the structure, characteristic photoluminescence property and thermal quenching behaviour investigation [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 104: 173-178.
- [112] LAPKIN D, KIRSCH C, HILLER J, etc. Spatially resolved fluorescence of caesium lead halide perovskite supercrystals reveals quasi-atomic behavior of nanocrystals [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 892.
- [113] RUAN F, FAN G, CHEN Q, etc. Preparation and properties of organic-inorganic hybrid fluorescent materials based on MXene doping [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 153: 110778.
- [114] YAN Y, LUO C, LING S, etc. Enhancing quantum efficiency and thermal stability in Gd₂SrAl₂O₇: Mn⁴⁺, Bi³⁺, Na⁺ far-red emitting phosphor by energy transfer and cation substitution strategy for indoor plant growth LED lighting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169609.
- [115] YANTAKE R, SIDIKE A, QINGLING W, etc. Design and WLED application of KAlSiO₄:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphors with high quantum efficiency and high color stability prepared by a refiring strategy [J]. Materials Today Advances, 2024, 23: 100518.
- [116] TANG H, QIN Y, ZHAO X, etc. Highly thermostable and color tunable Dy³⁺/Sm³⁺ co-doped germanate phosphors for solid-state lighting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1005: 176237.
- [117] WANG X, LI X, SHEN R, etc. Optical transition and luminescence properties of Sm³⁺-doped YNbO₄ powder phosphors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(2): 1037-1045.
- [118] TIANCHENG Y, PENGFEI X, YONG Z, etc. Temperature-dependent photoluminescence analysis of 1-MeV electron irradiation-induced

- nonradiative recombination centers in GaAs/Ge space solar cells [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016, 370: 59-62.
- [119] XU J, ZENG R, GONG Y. Preparation of electrospun YAG:Ce nanofiber-based phosphor layer for white LEDs application [J]. Ceramics International, 2016, 42(3): 4616-4620.
- [120] LI K, LONG Z, YE Y, etc. Lead-free cesium europium bromide perovskite nanocrystals in glass for white light-emitting diode and X-ray imaging [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160795.
- [121] ZHANG Y, ZHANG X, LI C, etc. Lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$ fluoride glass with highly stable mid-infrared luminescence for monitoring CO_2 in hydrogen energy [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(31): 11372-11384.
- [122] YANG F, WANG A, YUE S, etc. Lead-free perovskites: growth, properties, and applications [J]. Science China Materials, 2021, 64(12): 2889-2914.
- [123] ZHAO H, CHEN R, LI X, etc. Surface coating of lead-free perovskites to break the luminescence threshold for fluorescent information recognition [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(28): 10534-10544.
- [124] CHENG L, ZOU W, CAO L, etc. Warm-white light emission of lead-free CsAg_2I_3 single crystal scintillator with a one-dimensional electronic structure [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2024, 15(44): 11051-11059.
- [125] WANG M, CHEN X, ZHANG F, etc. Colloidal synthesis of blue-emitting Cs_3TmCl_6 nanocrystals via localized excitonic recombination for down-conversion white light-emitting diodes [J]. ACS Nano, 2024, 18(44): 30421-30432.
- [126] TYAGI N, SENTHIL KUMAR P, NAGARAJAN R. Room temperature optical absorption and intrinsic photoluminescence in KZnF_3 [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 494(4): 284-286.
- [127] ZHANG J, DONG L, WANG F, etc. Structure modification and luminescence regulation in new violet light excitable $\text{Sr}_{(2-y)}\text{Ba}_y\text{Y}_4\text{La}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{xEu}^{2+}$ phosphors via cation substitution [J]. Dalton Transactions, 2024, 53(44): 17989-18002.
- [128] YIN Z, WANG Z, DAI X, etc. Highly luminescent AuAg nanoclusters with

- p>aggregation-induced emission for high-performance white LED application [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(40): 15336-15343.
- [129] LI W, MA N, DEVAKUMAR B, etc. Blue-light-excitable broadband yellow-emitting $\text{CaGd}_2\text{HfSc}(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}^{3+}$ garnet phosphors for white light-emitting diode devices with improved color rendering index [J]. Materials Today Chemistry, 2022, 23: 100638.
- [130] YU Y, LI K, ZHU Z, etc. A red-emitting $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}\text{:Eu}^{3+}$ phosphor excited by multi-wavelength for healthy lighting [J]. physica status solidi (a), 2023, 220(11): 2200886.
- [131] HAN B, DAI Y, ZHANG J, etc. Development of near-ultraviolet-excitable single-phase white-light-emitting phosphor $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2\text{:Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ for phosphor-converted white light-emitting-diodes [J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 14803-14810.
- [132] GUO H, ZHENG Z, TENG L, etc. Tunable white-light emission and energy transfer in single-phase $\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ phosphors for UV w-LEDs [J]. Journal of Luminescence, 2019, 213: 494-503.
- [133] SARKAR S, CHATTI M, MAHALINGAM V. Highly luminescent colloidal Eu^{3+} -doped KZnF_3 nanoparticles for the selective and sensitive detection of CuII ions [J]. Chemistry – A European Journal, 2014, 20(12): 3311-3316.
- [134] LIMAYE M V, SINGH S B, DATE S K, etc. High coercivity of oleic acid capped CoFe_2O_4 nanoparticles at room temperature [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(27): 9070-9076.
- [135] BU W, CHEN Z, CHEN F, etc. Oleic acid/oleylamine cooperative-controlled crystallization mechanism for monodisperse tetragonal bipyramid $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ nanocrystals [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28): 12176-12185.
- [136] KUMAR A, THAKRE G D, ARYA P K, etc. Influence of operating parameters on the tribological performance of oleic acid-functionalized Cu nanofluids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(13): 3527-3541.
- [137] LI W-X, LIU Y, LI Y-J, etc. Synthesis and luminescence properties of two novel lanthanide (III) complexes of acetophenonylcarboxymethyl sulphoxide [J]. Luminescence, 2013, 28(3): 302-307.
- [138] SHI J, YANG X, PAN H, etc. Photoluminescent terbium-metal-organic

- p>framework and its trace bismuth-ion sensing performance [J].
- Journal of Solid State Chemistry*
- , 2022, 316: 123652.
- [139] HOODA P, TAXAK V B, MALIK R K, etc. Designing of emerald terbium (III) ions with β -ketocarboxylic acid and heterocyclic ancillary ligands for biological and optoelectronic applications [J]. *Luminescence*, 2021, 36(7): 1658-1670.
- [140] AI M, JIANG Y, XIAO Z, etc. Ratiometric luminescence detection of H_2O_2 in food samples using a terbium coordination polymer sensitized with 3-carboxyphenylboronic acid [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024, 313: 124114.
- [141] ZHOU L-Q, WANG F, TANG Z-W, etc. Synthesis and spectroscopic study of a terbium(III) 2,6-pyridinedicarboxylate complex [J]. *Spectroscopy Letters*, 2010, 43(2): 108-113.
- [142] LIU X, ZHANG W, XU R, etc. Bright tunable luminescence of Sb^{3+} doping in zero-dimensional lead-free halide Cs_3ZnCl_5 perovskite crystals [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(26): 10029-10035.
- [143] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [144] SLATER J C. Atomic shielding constants [J]. *Physical Review*, 1930, 36(1): 57-64.
- [145] TEICHTMEISTER T A, FÖRSTER T, BERNHART A H, etc. High-pressure/High-temperature synthesis of the lanthanoid zinc borates $\text{Ln}_2\text{Zn}(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$) with a gadolinite-analogue crystal structure and luminescence properties of $\text{Tb}_2\text{Zn}(\text{B}_2\text{O}_5)_2:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(23): 11462-11477.
- [146] ZHANG X, LI Z, ZHANG Y, etc. Ultrastable lanthanide metal–organic frameworks for smartphone-assisted ratiometric fluorescent sensing of toluenediamines and tunable luminescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(35): 16418-16428.
- [147] XIA P, LEI Y, LI W, etc. Insight into tendentious multisite colonization, site environment modulation, and energy transfer of steady $\text{Ba}_2\text{CaB}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Ce}/\text{Tb}/\text{Sm}/\text{Sr}/\text{Na}$ toward nUV-pumped WLED application [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(19): 8031-8043.

- [148] WANG Q, SONG Y, WU S, etc. Dual stimulus responsive GO-Modified Tb-MOF toward a smart coating for corrosion detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(22): 29162-29176.
- [149] ZHOU L, CHEN R, JIANG X, etc. Garnet structure-activated warm white light phosphors $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with ultrahigh thermal stability and tunable luminescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(2): 1274-1287.
- [150] YANG Z, XU D, SUN J. Synthesis and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Opt Express*, 2017, 25(8): 391-401.
- [151] GAO F, ZHU X, FENG Q, etc. Deep-blue emissive $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskites nanocrystals with 96.6% quantum yield via InI_3 -assisted synthesis for light-emitting device and fluorescent ink applications [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107270.
- [152] LIANG D, TAN L, LU S, etc. Low-temperature solution synthesis of stable $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ single crystals for visible light communications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(20): 24622-24628.
- [153] BANERJEE D, SAPAROV B. Ultrabright light emission properties of all-inorganic and hybrid organic–inorganic copper(I) halides [J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(9): 3364-3385.
- [154] LI J, CHEN Z, SAHA S, etc. Zwitterions in 3D perovskites: organosulfide-halide perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(49): 22403-22408.
- [155] ZHANG K, FAN W, YAO T, etc. Polymer-surface-mediated mechanochemical reaction for rapid and scalable manufacture of perovskite QD phosphors [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(14): 2310521.
- [156] ZUO Z-H, FENG Z-W, PENG Y-Y, etc. Designing yolk–shell nanostructures for reversible water-vapor-responsive dual-mode switching of fluorescence and structural color [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(5): 4456-4466.
- [157] AFROZ M A, SINGH A, GUPTA R K, etc. Design potential and future prospects of lead-free halide perovskites in photovoltaic devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(25): 13133-13173.
- [158] LIU Y, ZAFFALON M L, ZITO J, etc. $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ Energy Transfer in Cu, Mn coallayed Cs_3ZnCl_5 colloidal nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2022,

- 34(19): 8603-8612.
- [159] YOU H, CAI M, LANG T, etc. Tunable-color UV-excitation $\text{Sb}^{3+}/(\text{Bi}^{3+}, \text{Ag}^{+})$ -Doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ Perovskite for High-Color-Rendering Full-Spectrum w-LEDs [J]. ACS Applied Optical Materials, 2023, 1(3): 788-794.
- [160] LIU Z, SUN Y, CAI T, etc. Two-dimensional $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ alloyed double perovskite nanoplatelets for solution-processed light-emitting diodes [J]. Advanced Materials, 2023, 35(19): 2211235.
- [161] FU X, LI Y, LI H, etc. Cerium ion promoting the emission of self-trapped excitons of quasi-2D europium halide perovskites for self-activated white light-emitting [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(17): 8159-8166.
- [162] PASSINI L N, MATURI F E, PUGINA R S, etc. Luminescent Pb-free perovskites: low-cytotoxicity materials for primary thermal sensing [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(23): 7672-7681.
- [163] YAO M-M, WANG L, YAO J-S, etc. Improving lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ nanocrystal optical properties via ion doping [J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(8): 1901919.
- [164] CUI E, YUAN X, TANG L, etc. Eu^{3+} , Tb^{3+} doping induced tunable luminescence of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskite nanocrystals and its mechanism [J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155472.
- [165] TOBY B H, VON DREELE R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package [J]. Journal of Applied Crystallography, 2013, 46(2): 544-549.
- [166] MA N, LI W, DEVAKUMAR B, etc. Dazzling red-emitting europium(III) ion-doped $\text{Ca}_2\text{LaHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ garnet-type phosphor materials with potential application in solid-State white lighting [J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(18): 6898-6909.
- [167] LI K, VAN DEUN R. Color tuning from greenish-yellow to orange-red in thermal-stable $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Phosphors via energy transfer for UV W-LEDs [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020, 2(6): 1735-1744.
- [168] ZHAO S, XU S, DENG D, etc. Spectroscopic properties Eu^{3+} doped and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramics containing Ba_2GdF_7 nanocrystals [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 494(4): 202-205.
- [169] MINIAJLUK-GAWEL N, BONDZIOR B, KINZHYBALO V, etc. A new look

- at the explanation of differences in properties between La^{3+} and Lu^{3+} titanate hosts occupied by Eu^{3+} [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(18): 8680-8686.
- [170] WANG J, LEI R, ZHAO S, etc. Color tunable $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$ double perovskite phosphor for dual-mode ratiometric optical thermometry [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160601.
- [171] FU A, GUAN A, GAO F, etc. A novel double perovskite $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for solid-state lighting: Synthesis and optimum luminescence [J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 96: 43-49.
- [172] PARK J Y, YANG H K. Development of red-emitting $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for WLED and visualization of latent fingerprint applications [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103391.
- [173] YAN Y, DAI H, LI J, etc. Narrow-band green-emitting $\text{Cs}_3\text{ZnCl}_5:\text{Mn}^{2+}$ phosphors with abnormal thermal quenching [J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 258: 119821.
- [174] LI H, GAO Y, YING X, etc. In-situ reacted multiple-anchoring ligands to produce highly photo-thermal resistant CsPbI_3 quantum dots for display backlights [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140038.
- [175] JIANG X, YANG G, ZHANG B, etc. Understanding the role of fluorine groups in passivating defects for perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202313133.
- [176] ZHU M, XIA Y, QIN L, etc. Reducing surficial and interfacial defects by thiocyanate ionic liquid additive and ammonium formate passivator for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 6849-6858.

攻读学位期间发表的学术论文目录

已完成论文:

- [1] **Yihan Li**, Cheng Yang, Guangcan Tan, Dawei Zhang, Xinyi Zhang, Hong Wu*, and Yun Liu*. Novel lead-free stable fluorite nanocrystals and their applications in light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2025: 2506474.
- [2] **Yihan Li**, Guangcan Tan, Xinyi Zhang, Qingrui Ma, Dawei Zhang, and Hong Wu*. Synthesis and optical properties of lead-free single-phase white-light-emitting complexes [J]. CrystEngComm (已接收)
- [3] **李一涵**, 张心怡, 陈天雨, 张大伟, 谭光灿, 吴红娥*. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 调控 KZnF_3 无铅钙钛矿纳米晶的光学性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 已录用。
- [4] Zhenzhen Zhu, Yurou Wang, **Yihan Li**, Yuntao Yu, Dawei Zhang, Hong Wu* and Zongrui Zhang*. A new lead-free $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ perovskite material for light-emitting diodes [J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2024, 18(5): 2300445.
- [5] **Yihan Li**, Guangcan Tan, Xinyi Zhang, Qingrui Ma, Dawei Zhang, and Hong Wu*. Synthesis and optoelectronic properties of $\text{KZnF}_3:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}/OA lead free perovskite nanocrystals (墙报)。中国化学会第三届电化学能量转换研讨会。

已授权专利:

- [1] 吴红娥, **李一涵**, 余云涛, 祝振振, 王雨柔。一种宽带近红外发光材料及其制备方法和应用[P]。授权公告号: CN 116554865 B
- [2] 吴红娥, 祝振振, **李一涵**, 王雨柔, 张大伟。一种类双钙钛矿结构的绿光发光材料及其制备方法和应用[P]。授权公告号: CN 117363347 B

致 谢

研途漫漫，始于初秋，别于盛夏。提笔至此，三年的研究生时光即将结束。在此，向所有曾在我求学路上给予帮助与支持的人，表达我最诚挚的谢意。

首先，我要感谢我的导师吴红娥副教授。在攻读硕士学位的这几年里，老师犹如一座明亮的灯塔，为我照亮学术的漫漫征途。从论文选题的迷茫与困惑，到研究方法的探索与确定，再到论文撰写过程中的反复修改与完善，每一个环节都离不开吴老师的悉心指导。此外，吴老师严谨的治学态度、渊博的学术知识以及精益求精的工作作风，都深深地感染着我，激励我不断追求卓越。记得在研究遇到瓶颈时，老师总是耐心地倾听我的问题，用其丰富的经验为我指点迷津。在吴老师的精心培养下，我不仅在学术上取得了显著的进步，更学会了如何严谨地思考、科学地研究。

其次，感谢课题组祝振振师兄、张心怡和谭光灿师妹在实验以及生活中对我的支持与帮助。

同时，感谢我的女朋友王江花在这段求学的日子里对我的包容与陪伴。感谢她始终如一地在我身边，陪伴我度过每一个难忘的瞬间。未来，我希望能够和你一起，携手面对生活中的每一个未知，彼此扶持，追逐属于我们的梦想。

然后，感谢我的父母，是你们无私的爱与坚定的支持，成就了今天的我。无论我遇到什么困难，都是你们给了我坚定的后盾和最温暖的依靠。今后，我会更加努力，不辜负你们的期望，用实际行动回报你们的深情厚爱。

最后，我由衷地感谢我的祖国，为我们提供的宝贵教育机会与资源，让我们能够不断追求知识，塑造更加美好的未来。不论何时何地，我都会心怀感激，铭记这份来自祖国的关怀与厚爱。未来，我希望能够为国家的发展贡献自己的绵薄之力，回报祖国给予我的这份珍贵机会，永不忘怀。