

分类号: O611

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610114

题 目 $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 型无铅钙钛矿材料的合成及光电性能研究

题 目 Synthesis and photoelectric properties of $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ lead-free perovskite materials

学生姓名: 祝振振

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: 2024年5月29日

安徽工程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：祝振振

日期：2024 年 5 月 31 日

安徽工程大学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。本人授权安徽工程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: 祝振振
日期: 2024年5月31日

指导教师签名: 吴松
日期: 2024年5月31日

$\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 型无铅钙钛矿材料的合成及光电性能研究

摘要

含铅卤化物钙钛矿材料因具有优异的光电性能而被广泛应用于发光二极管（Light Emitting Diodes, LEDs）中。然而，铅元素的毒性以及材料的不稳定性能严重限制了其进一步商业化应用；另外，当前商用 LEDs 是以蓝光芯片激发发光材料为主，而蓝光芯片容易溢出蓝光，对人眼视网膜造成伤害。因此，探索无毒的、具有优异稳定性能的且又能被紫外光激发的新型环境友好型钙钛矿材料具有重要的意义。本文从研发无毒、性能稳定且能被紫外光激发的钙钛矿材料展开工作，利用过渡金属离子 Zn^{2+} 取代传统钙钛矿中的有毒 Pb^{2+} ，制备 $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 新型无铅钙钛矿材料，降低材料毒性；结合低维度钙钛矿材料在结构上的可调性制备具有更高稳定性能的低维钙钛矿材料；同时，利用掺杂过渡金属离子 Mn^{2+} 以及稀土金属离子 Eu^{3+} ，赋予材料新的发光性能，主要研究工作如下：

（1）以 CsCl 、 ZnCl_2 以及 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原材料，N，N-二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂，采用绿色环保、成本低廉且安全易操作的共沉淀法制备了具有低维结构的全无机无铅 $\text{Cs}_4\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料。实验研究发现：当 Mn^{2+} 掺杂量为 2 mmol、反应时间为 2 h 时，得到最佳激发波长为 360 nm、发射主峰为 522 nm、荧光量子产率高达 83.1% 以及荧光衰减寿命为 3.40 ms 的绿光发光材料 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ ；该材料具有优异的热稳定性，持续升温到 130 °C 时，荧光相对强度仍能维持 30 °C 时的 60% 左右，且样品重复三次热循环后荧光相对强度与初始热循环相比几乎保持不变。基于此材料，组装出色坐标为 (0.208, 0.683)、色温为 7243 K 的绿光 LED

器件，以及色坐标为 (0.374, 0.289)、色温为 3245 K 的暖白光 LED 器件。

(2) 以 CsCl 、 ZnCl_2 及 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原材料，浓盐酸为溶剂，采用共沉淀法制备出零维结构的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 颗粒。实验研究发现：当 Eu^{3+} 掺杂量为 5 mmol、反应时间为 2 h 时，得到最佳激发波长为 274 nm、发射主峰位于 596 nm 和 618 nm 处的窄带红光发光材料，量子产率为 4.8%，荧光衰减寿命为 5.64 μs 。在热稳定性测试中，温度持续升高到 130 $^{\circ}\text{C}$ 时样品的荧光相对强度仍维持在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下的 56% 左右，且样品重复三次热循环后荧光相对强度与初始热循环相比几乎保持不变。基于该材料组装出色坐标为 (0.554, 0.341)、色温为 1404 K 的红光 LED 器件。

关键词：无铅钙钛矿材料，热稳定性，共沉淀法，离子掺杂，LEDs 器件

Synthesis and Photoelectric Properties of $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ Lead-free Perovskite Materials

ABSTRACT

Perovskite materials containing lead halide are widely used in Light Emitting Diodes (LEDs) due to their excellent photoelectric properties. However, the toxicity of lead and the unstable properties of the materials have severely limited their further commercial application; In addition, the current commercial LEDs mainly rely on the blue-light emitting materials, but blue-light chips tend to spill blue light that would damage to the retina of the human eye. Therefore, it is of great significance to explore new environment-friendly perovskite materials which are non-toxic, have excellent stability and can be excited by ultraviolet light. In this paper, we start from the development of non-toxic, stable perovskite materials which can be excited by ultraviolet light, and the toxic Pb^{2+} ions in traditional perovskite are replaced by transition metal ions Zn^{2+} ions, a new type of lead-free perovskite material $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ was prepared to reduce the toxicity of the material; Low-dimensional perovskite materials with higher stability were prepared by combining the structural adjustability of low-dimensional perovskite materials; Meanwhile, the new luminescent properties were obtained by doping transition metal ions Mn^{2+} ions and rare earth metal ions Eu^{3+} ions, the main research works are as follows:

(1) Using CsCl , ZnCl_2 and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, N, N-Dimethylformamide (DMF) as solvent, the low-dimensional structure of all-inorganic lead-free $\text{Cs}_4\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ perovskite was prepared by a

green environmental, low-cost, safe and easy-to-operate co-precipitation method. The results show that when the doping amount of Mn^{2+} ions is 2 mmol and the reaction time is 2 h, the green luminescent material $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ with the best excitation wavelength of 360 nm, the emission peak of 522 nm, the fluorescence quantum yield of 83.1% and the fluorescence decay life of 3.40 ms was obtained; The material has excellent thermal stability, when the temperature is continuously raised to 130 °C, the relative fluorescence intensity can still maintain about 60% of that at 30 °C, the fluorescence relative intensity of the sample remained almost unchanged after three thermal cycles compared with the initial thermal cycle. Based on this material, the green LED device with excellent color coordinates of (0.208, 0.683) and color temperature of 7243 K was assembled, and the warm white LED device with color coordinates of (0.374, 0.289) and color temperature of 3245 K also was assembled.

(2) Using CsCl , ZnCl_2 and $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, concentrated hydrochloric acid as solvent, $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ particles with zero-dimensional structure were prepared by coprecipitation method. It is found that when the doping amount of Eu^{3+} ions is 5 mmol and the reaction time is 2 h, the best excitation wavelength is 274 nm and the emission peak is at 596 nm and 618 nm, the quantum yield is 4.8% and the fluorescence decay life is 5.64 μs . In the thermal stability test, the relative fluorescence intensity of the sample remains about 56% at 30 °C when the temperature keeps rising to 130 °C, the fluorescence relative intensity of the sample remained almost unchanged after three thermal cycles compared with the initial thermal cycle. Based on this material, red LED device with color coordinates of (0.554, 0.341) and color temperature of 1404 K was assembled.

Zhenzhen Zhu (Chemistry)

Supervised by Honge Wu

KEY WORDS: Lead-free perovskite materials, Thermal stability, Coprecipitation method, Ion doping, LEDs device

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 无铅类钙钛矿材料的类型	3
1.2.1 AB(II)X ₃ 型无铅类钙钛矿	4
1.2.2 A ₂ B(IV)X ₆ 型无铅类钙钛矿	5
1.2.3 A ₂ B(I)B(III)X ₆ 型无铅类钙钛矿	7
1.2.4 A ₃ B(III) ₂ X ₉ 型无铅类钙钛矿	8
1.3 无铅类双钙钛矿材料的合成方法	10
1.3.1 水热/溶剂热法	10
1.3.2 高温固相法	11
1.3.3 高温热注法	11
1.3.4 共沉淀法	13
1.3.5 配体辅助再沉淀法	14
1.3.6 微波辐射法	15
1.4 无铅类钙钛矿材料的应用与发展	16
1.4.1 太阳能电池	16
1.4.2 光电探测器	17
1.4.3 激光器	17
1.4.4 发光二极管	18
1.4.5 光催化	19
1.4.6 闪烁体	20
1.5 本论文的研究内容及意义	22
第 2 章 Cs ₁₂ Zn _{4x} Mn _{4(1-x)} Cl ₂₀ 无铅钙钛矿材料的制备及其光电性能	

研究	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	24
2.2.1 实验药品与仪器设备	24
2.2.2 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的制备	25
2.2.3 基于 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的绿光和白光 LEDs 的组装 ..	25
2.2.4 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的形貌结构与性能表征	26
2.3 结果与讨论	26
2.3.1 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的形貌结构与物相分析	26
2.3.2 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的光学性能分析	28
2.3.3 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的热稳定性分析	30
2.3.4 Mn^{2+} 掺杂量对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料结构及光学性能的影响	31
2.3.5 反应时间对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料形貌和光学性能的影响	34
2.3.6 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的 LEDs 器件分析	36
2.4 本章小结	37
第 3 章 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的制备及其光电性能研究	39
3.1 引言	39
3.2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的合成	40
3.2.1 实验药品与仪器设备	40
3.2.2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的制备	40
3.2.3 基于 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的红光 LED 组装	41
3.2.4 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的结构与性能表征	41
3.3 结果与讨论	41
3.3.1 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的晶体结构与物相分析	41

3.3.2 Cs ₂ ZnCl ₄ : Eu ³⁺ 无铅钙钛矿材料的光学性能分析	42
3.3.3 Cs ₂ ZnCl ₄ : Eu ³⁺ 无铅钙钛矿材料的热稳定性分析	44
3.3.4 Eu ³⁺ 掺杂量对 Cs ₂ ZnCl ₄ : Eu ³⁺ 无铅钙钛矿材料结构和光学性能的影响	46
3.3.5 反应时间对 Cs ₂ ZnCl ₄ : Eu ³⁺ 无铅钙钛矿材料的形貌结构和光学性能的影响	48
3.3.6 Cs ₂ ZnCl ₄ : Eu ³⁺ 材料的红光 LED 器件分析	50
3.4 本章小结	50
第 4 章 总结与展望	52
4.1 全文总结	52
4.2 展望	53
参考文献	54
攻读学位期间发表的学术论文目录	69
致谢	70

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着科学技术的不断发展, 高效无污染的绿色能源已成为人类社会实现可持续发展的重要途径。而发光二极管 (Light Emitting Diodes, LEDs) 因光电转换效率高、能耗低、使用寿命长且绿色环保而成为新一代的绿色固态照明器件。LEDs 是一种将电能高效转化为光能的半导体器件, 主要是由各种类型的荧光粉与商用的蓝光或近紫外光 LEDs 芯片封装而制成, 根据所选择的荧光粉种类不同, LEDs 器件可以发出不同颜色的光, 如蓝、绿、红以及白光, 为了满足不同场所中的应用, 研发能够与现有的 LEDs 芯片高度匹配并且能够发挥优良性能的发光材料成为当今荧光粉研究的热点。同时金属卤化物 (类) 钙钛矿结构材料因其卓越的缺陷容忍性、高的光致发光量子效率 (Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)、高的载流子迁移率、较低的成本、高的光吸收系数等优点在众多新型光电功能材料中脱颖而出^[1-3], 受到研究人员越来越多的关注。

早在 1892 年 Wells 就首次合成了卤化铅钙钛矿^[4], 但是直到 1994 年 Era 等人研究了二维层状卤化物钙钛矿的电学性质, 才将其实际应用到电致发光器件中^[5]。到了 1999 年, Kagan 等人采用有机-无机杂化钙钛矿作为半导体通道, 制备出了薄膜场效应管^[6]。在之后的一段日子里钙钛矿材料都默默无闻。2009 年, Miyasaka 等人首次以甲基碘化铵 (MAPbI_3) 作为可见光敏剂来改善太阳能电池的光伏性能, 最终得到的太阳能电池转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE) 为 3.8%^[7]。此后, 越来越多的科技工作者投入到钙钛矿型光电器件的研究中去, 基于金属卤化物钙钛矿器件的报道也越来越多。

卤化物钙钛矿材料的化学式通式表示为 ABX_3 (其中 A 为 CH_3NH_3^+ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ 、 Cs^+ 等一价阳离子; B 为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等二价阳离子; X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素阴离子)。其晶体结构如图 1-1 (a) 所示, 其中, B 位阳离子与卤素阴离子配位形成 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 的八面体结构单元, 各个单元之间通过共顶点的方式相互连接形成了三维的晶体结构, 而 A 位阳离子则位于这些相互连接的八面体之间的空隙内, 保持了电荷平衡^[8]。当 A 位离子是有机阳离子时, 称之为有机-无机

杂化钙钛矿，当 A 位离子为无机离子时，称之为全无机钙钛矿。相比较全无机钙钛矿来说，有机-无机杂化钙钛矿中有机基团的存在会导致其在水、氧等各种环境因素作用下极其不稳定，大大限制了其实际应用。例如， FAPbI_3 钙钛矿在室温下中会发生从光活性的 α 相到非光活性六方 δ 相的相转变，带隙由 1.48 eV 变为 2.43 eV^[9]。Li 等人通过低温电子显微镜（Cryo-EM）仔细观察到了 MAPbI_3 在环境中的快速降解过程，研究发现，在 MAPbI_3 表面会首先覆盖一层由水合化合物组成的无定形层，之后水合物层会促进 MAPbI_3 分解成气体组分（例如 HI 和 CH_3NH_2 ）和 PbI_2 的纳米颗粒，进一步使剩余的 MAPbI_3 材料的表面变得粗糙^[10]。

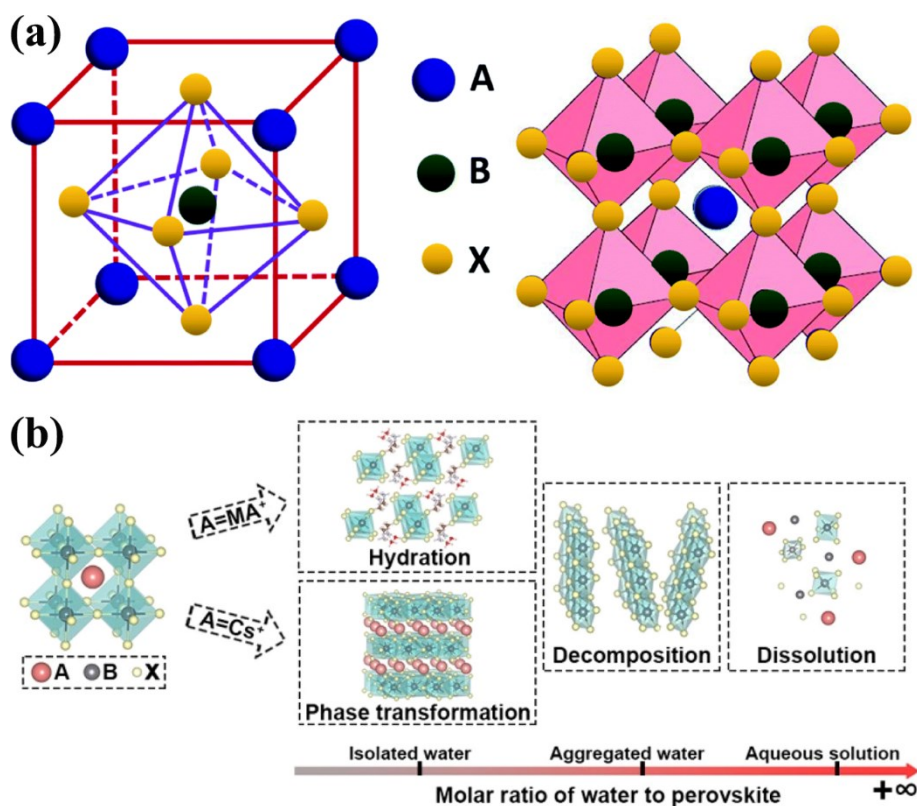


图 1-1 (a) ABX_3 钙钛矿的晶体结构示意图^[8]; (b) 钙钛矿结构和水分子的相互作用示意图^[11]。

Figure 1-1 (a) Diagram of the crystal structure of ABX_3 perovskite^[8]; (b) diagram of the interaction of perovskite structure with water molecules^[11].

除此之外，目前的卤化物钙钛矿在实际应用中仍然面临两个问题。首先是长期稳定性问题，由于其固有的离子特性，导致其对环境条件中的光、热以及水都比较敏感。如图 1-1 (b) 所示，在低相对湿度的情况下，一方面，水分子可以渗透到 MAPbX_3 的晶体结构中，与有机阳离子形成氢键，从而使钙钛矿转

化为水合钙钛矿 $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。另一方面, CsPbX_3 和微量水的相互作用通常诱导从 Cs_4PbX_6 到 CsPbX_3 或 CsPbX_3 到 CsPb_2X_5 的相变。在高相对湿度时, 钙钛矿和水之间的相互作用通常会诱导分解成 PbX_2 和 AX , 然后部分溶解成电解质复合物^[11]。因此提升材料的稳定性是解决其实际应用的一大关键问题。除此之外, 重金属元素铅是一种对人类和环境都有害的元素, 研究表明, 铅的毒性主要来自其通过与活性位点中的硫醇基团共价附着而抑制关键抗氧化酶(例如谷胱甘肽还原酶等)的能力, 铅离子能够取代各种信号蛋白(例如蛋白激酶 C)中的钙离子从而对神经系统造成损坏, 干扰整个中枢神经系统的信号转导, 这种损害是不可逆的^[12]。此外, 欧盟委员会的《有害物质限制指令》中特别指出禁止在电器设备中使用有害物质, 铅(Pb)是其规定的十种有害物质之一, 必须避免直接暴露于人体和环境中^[13]。因此, 寻找具有优异稳定性的且不含铅的环境友好型钙钛矿材料具有重要的科学价值, 也成为了越来越重要的研究方向。

1.2 无铅类钙钛矿材料的类型

鉴于钙钛矿以及类钙钛矿的元素多样性, 研究人员也因此开发出了各种各样的全无机无铅钙钛矿材料。根据这些材料的晶体结构, 可将其分为以下几种类型(如图 1-2):

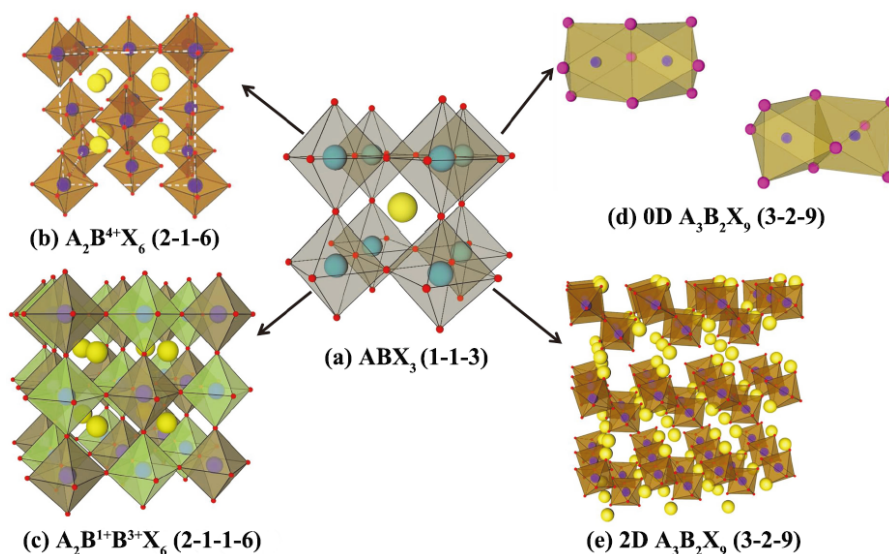


图 1-2 不同钙钛矿材料晶体结构示意图^[14]。

Figure 1-2 Diagram of crystal structure of different perovskite materials^[14].

- (1) 简单钙钛矿 ABX_3 ;
- (2) 空位有序钙钛矿 $A_2B(IV)X_6$;
- (3) 双钙钛矿 $A_2B(I)B(III)X_6$;
- (4) 杂项类钙钛矿 $A_3B(III)_2X_9$ 。

1.2.1 $AB(II)X_3$ 型无铅类钙钛矿

用等价的二价阳离子去取代有毒的 Pb^{2+} 是一种简单可行的方法，由于取代离子电荷跟被取代离子电荷相等，所以取代前后材料的总电荷保持一致，结构上没有发生变形，可以形成传统的三维结构，即 $AB(II)X_3$ 型无铅钙钛矿材料（如图 1-2（a）所示）。常见的等价替换元素一般包括跟铅元素处于同一主族且性质相似的二价锡（ Sn^{2+} ）和二价锗（ Ge^{2+} ）等。由于 Sn^{2+} 的离子半径（0.135 nm）与 Pb^{2+} 的离子半径（0.149 nm）接近，避免了因取代而引起的晶格变形，所以锡基卤化物钙钛矿 $ASnX_3$ （其中，A 通常是 Cs^+ ，X 通常是卤素阴离子）被研究的最早，其同样可以形成三维钙钛矿结构，并且具有更窄的带隙和更高的电荷迁移率^[15]。 $CsSnX_3$ 最早由 Jellicoe 等人发现并制备，并且通过改变卤素离子的组成从而对合成的纳米晶的带隙和光致发光光谱范围进行调节，带隙从 2.8 eV 调整到 1.3 eV，光谱范围也由可见光跨越到了近红外区域^[16]。此外，Tiwari 等人使用密度泛函理论（DFT）计算得出不同卤素组成的 $CsSnX_3$ （X = Cl, Br, I）量子点激子能量非常接近，并且表现出相同的尺寸依赖性。在大多数情况下，光激发的电荷转移发生在卤化物 p 轨道到 Sn 的 p 轨道之间。研究表明，其良好的电子和光学吸收特性、适当的带隙和宽的可调谐性，使得 H^+ 连接的 $CsSnX_3$ 量子点（特别是 $CsSnI_3$ 量子点）有希望成为光伏器件应用的候选者^[17]。Pan 等人使用 SnC_2O_4 作为合成 $CsSnX_3$ 纳米材料的锡源，所得到的 SnC_2O_4 - $CsSnX_3$ 纳米粒子的稳定性得到了显著的提高，而这种稳定性的提高主要是由于草酸盐的抗氧化能力和强的配位作用，不同于 $CsPbBr_3$ 的正交晶相， $CsSnI_3$ 和 $CsSnBr_3$ 量子点呈现出正交晶型（*pnma*），而 $CsSnCl_3$ 的晶体结构为立方晶型（*pm3m*）^[18]。

相比较二价铅（ Pb^{2+} ）来说，二价锗元素（ Ge^{2+} ）有着更低的电负性和更小的离子半径（0.073 nm），锗基钙钛矿作为直接带隙半导体也得到了广泛研

究。在 2018 年, Chen 等人通过溶剂热制备了一系列的 CsGeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米棒, 通过调节卤素的组成可以将 CsGeX_3 的发射波长从 607 nm 红移到 696 nm, 并将其应用到太阳能电池的发光层^[19]。此外, Krishnamoorthy 等人制备的 CsGeI_3 晶体具有菱形结构, 在低温溶液生长中不会发生相变, 在 150 °C 下能够保持稳定^[20]。但是需要注意的是, Ge^{2+} 和 Sn^{2+} 都容易被氧化形成四价 Sn^{4+} 和 Ge^{4+} , 这极大的限制了其在实际生产中的应用^[16,21]。

1.2.2 $\text{A}_2\text{B(IV)}\text{X}_6$ 型无铅类钙钛矿

相比较易被氧化的二价 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} , 可以通过四价阳离子 (如 Sn^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Te^{4+} 等) 来取代两个 Pb^{2+} 从而避免因为 B 位阳离子被氧化而带来的缺陷, 因此具有四价 B 元素的 $\text{A}_2\text{B(IV)}\text{X}_6$ 具有更上级的稳定性。如图 1-2 (b) 所示, 结构上, $\text{A}_2\text{B(IV)}\text{X}_6$ 是通过在传统的 $\text{AB(II)}\text{X}_3$ 结构上去掉了一半的 B 位阳离子而得到的, 各个 $[\text{BX}_6]^{2-}$ 八面体之间不连通, 因此也被称为空位有序双钙钛矿。

Wang 等人通过高温热注法合成了具有不同形态的 Cs_2SnI_6 纳米材料, 包括球形量子点、纳米棒、纳米线、纳米带和纳米板, 其形貌会随着反应时间的延长而产生变化^[22]。Grandhi 等人采用同样的方法合成了 Cs_2TiBr_6 纳米材料, 其带隙为 1.9 eV, 通过调节热注射温度, 可以控制合成的 Cs_2TiBr_6 纳米材料的尺寸和形貌, 在悬浮液中相对稳定达到 8 周, 不过它们的光致发光效果几乎检测不到, 无法应用到光电器件中^[23]。Tang 等人报道了铋 (Bi^{3+}) 掺杂的全无机钙钛矿 Cs_2SnCl_6 荧光粉。在 Bi^{3+} 掺杂条件下, 原本不发光的 Cs_2SnCl_6 在 455 nm 处表现出高效率的深蓝光发射, 光致发光量子效率高达 78.9%。通过分析证明其纯无机组分、 Sn^{4+} 的稳定氧化状态以及在水分暴露时形成的 BiOCl 保护层使其具有良好的热稳定性和水分稳定性。将这种荧光粉与商用黄光荧光粉和 365 nm 的 LED 芯片相结合制成白光 LED, 得到的器件 CIE 色坐标为 (0.36, 0.37) ^[24]。Dehingia 等人通过配体辅助再沉淀的方法合成了 Cs_2SnI_6 纳米材料, 并掺入了碱金属 Rb^+ , 有效的抑制了非辐射复合过程, 光学带隙缩小到 1.39 eV, 将其作为发光层组装成的钙钛矿太阳能电池最大效率为 0.71%, 在无封装的情况下暴露于空气环境 40 天之后仍能保持原始效率的 80%, 显示出优异的稳定性^[25]。Han

等人利用水热法合成了高质量和高产量的 Cs_2SnX_6 晶体 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)，材料有着良好的水、光以及热稳定性，这与其独特的空位有序结构、 Sn^{4+} 的化学稳定性以及晶体的低生成焓息息相关。此外，制备的基于 Cs_2SnI_6 的光电探测器也表现出良好的性能和稳定性^[26]。

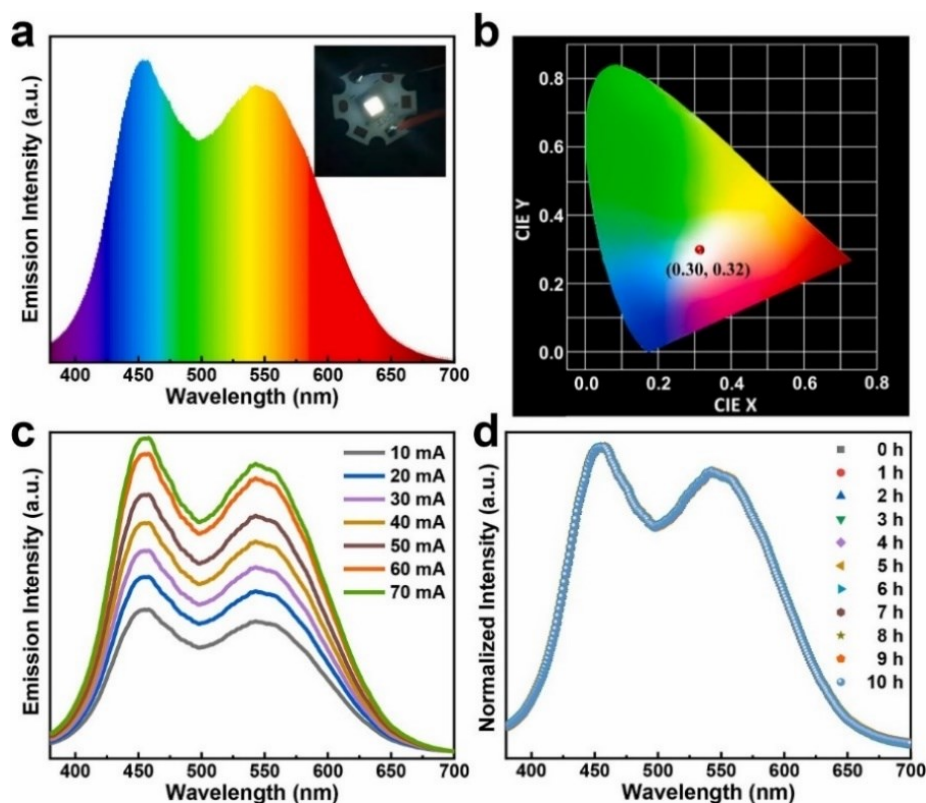


图 1-3 白色发光二极管的 (a) 发射光谱。插图为发光图片; (b) CIE 色坐标图; (c) 在不同电流下激发下的发射光谱; (d) 不同运行时间下的发射光谱^[27]。

Figure 1-3 (a) Emission spectra. The inset is luminescent photograph; (b) CIE color coordinates; (c) emission spectra excited by different currents; (d) emission spectra at different operating time of white light-emitting diode^[27].

Zhang 等人首次采用水热法制备了零维空位有序的双钙钛矿 Rb_2ZrCl_6 微晶。 Rb_2ZrCl_6 微晶在紫外光激发下能够发出蓝白光，光致发光量子效率达 60%，实验分析表明， Rb_2ZrCl_6 的宽带发射主要归因于 Rb_2ZrCl_6 强电子-声子耦合诱导产生的自陷激子发光，最后将 Rb_2ZrCl_6 荧光粉与商用黄光荧光粉($\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 结合并在 254 nm 紫外 LED 芯片上固化，制备了白色发光二极管 (WLED)，如图 1-3 所示，所制作的 WLED 色坐标为 (0.30, 0.32)，显色指数达到 90，工作稳定性好，连续工作 10 小时没有发生降解^[27]。Cao 等人使用离子液体溶液作为前驱体合成了两种典型的空位有序双钙钛矿 (Cs_2ZrCl_6 和 Cs_2SnCl_6) 及其相应的 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 掺杂样品。研究发现， Sb^{3+} 掺杂的 Cs_2ZrCl_6 具

有优良的热稳定性，其 PLQY 可达 90.2%。DFT 计算表明，离子液体与样品之间的相互作用可以有效地改善晶体质量，降低能量损失，并成功的将制备的样品应用在了高性能 WLED 和光学防伪方面上^[28]。Song 课题组将 Cr^{3+} 掺入到空位有序双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 微晶中，展现出优异的黄光发射，PLQY 相比于未掺杂前的 6.7% 提高到了 81.5%，研究发现掺杂后的高 PLQY 可归因于八面体畸变引起的辐射复合速率增强以及电子-声子耦合减弱后引起的非辐射复合速率降低。并成功制备了基于 Cs_2TeCl_6 : Cr^{3+} 和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} 混合荧光粉的 WLED^[29]。

1.2.3 $\text{A}_2\text{B(II)B(III)X}_6$ 型无铅类钙钛矿

除了用一个四价阳离子来取代 B 位置的两个 Pb^{2+} 之外，还可以用一个一价阳离子和一个三价阳离子共同取代 B 位置的两个 Pb^{2+} ，在保持总电荷平衡的同时还具有典型的三维立体结构，分子式表示为 $\text{A}_2\text{B(II)B(III)X}_6$ ，称之为双钙钛矿，如图 1-2 (c) 所示，空间上为面心立方结构，属于 $Fm3m$ 空间群。从结构上看， $[\text{B(II)Cl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{B(III)X}_6]^{3-}$ 八面体相互连接，因此也被称之为“钾冰晶石”结构。其较高的稳定性和易于调控的光电性能吸引了越来越多的人投入到双钙钛矿的研究当中。

Woodward 等人报道了 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 双钙钛矿，研究发现其能够吸收可见光，由于三价铋 (Sb^{3+}) 具有和二价铅 (Pb^{2+}) 同样的 $6s^2$ 孤对电子，合成的双钙钛矿显示出和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿近似的带隙和载流子寿命^[30]。Slavney 等人合成了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿单晶，具有 1.95 eV 的间接带隙和较高的缺陷容忍度，与传统的 MAPbI_3 钙钛矿相比有着更佳的温度和湿度稳定性^[31]。Volonakis 等人首次报道了无铅 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿，计算得到其禁带宽度为 3.3 eV，材料本身具有光敏性，能够在紫外光的照射可逆地从白色转变为橙色，并且带隙类型为直接带隙，这对材料的光电性能来说是个好消息^[32]。Tang 课题组在 2017 年报道了使用溶液处理的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶，通过热退火和表面处理消除了 $\text{Ag}^+/\text{Bi}^{3+}$ 的无序性并提高了晶体电阻率，以较低的检测限实现了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶在 X 射线探测器中的应用^[33]。随后，他们利用溶液法制备了 Na^+ 和 Bi^{3+} 共掺杂的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ ，通过用 Na^+ 部分取代 Ag^+ 破

坏了晶格对称性，降低了体系的电子维度，辐射复合概率增加，同时痕量 Bi^{3+} 的掺杂进一步降低了晶体的缺陷密度，抑制了非辐射复合过程，最终得到的含有 0.04% Bi^{3+} 掺杂的双钙钛矿 $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{0.60}\text{Na}_{0.40})\text{InCl}_6$ 通过单一组分实现了白光发射，量子效率为 86%，并且该荧光粉有着优异的热稳定性能，为无铅钙钛矿发光材料进行离子掺杂的研究指明了一条道路^[34]。除此之外，Manna 等人通过热注法合成了双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米晶，其在紫外光激发下显示出宽带白光发射，量子产率只有 1.6%，通过在反应混合物中加入醋酸锰，进而合成了掺杂锰元素的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米材料，改善了这些纳米材料的光学性能，能够发出明亮的橙光，其量子产率提升到了 16%^[35]。Han 课题组制备出了无铅 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 双钙钛矿材料，改变卤素离子的组成可以调节发光范围从 395 nm 到 575 nm，通过在合成过程中加入表面活性剂钝化 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶体中的缺陷，可使光致发光强度得到大幅提高^[36]。Tang 课题组合成了无铅 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Cl}_6$ 双钙钛矿纳米晶，调控 Bi^{3+} 掺杂量得到了直接带隙材料，得到的 $\text{Cs}_2\text{AgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$ 双钙钛矿材料具有明亮的双色发射（紫光 and 橙光），光致发光量子产率为 36.6%^[37]。Nag 等人制备了稀土元素 Yb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿材料，样品具有位于 994 nm 处的近红外发光。研究结果发现， $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 双钙钛矿材料的主体吸收能量，随后转移能量给 Yb^{3+} 发光中心。然后， Yb^{3+} 的 f 层电子 ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) 跃迁激发产生近红外发光^[38]。Zhang 等人通过 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺杂到双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ 中，合成了具有多模发光的上转换荧光粉，改变 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 的掺杂比例可以调控发射颜色由橙色转换到绿色，能够应用于防伪和信息安全方面^[39]。Kumar 课题组将 Mn^{2+} 掺杂到弱发光的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 双钙钛矿后出现了明亮的红光发光，发光峰位于 601 nm 处，其得益于 Mn^{2+} 从 $^4\text{T}_1$ 到 $^6\text{A}_1$ 的 d-d 电子跃迁^[40]。

1.2.4 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 型无铅类钙钛矿

无铅 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 类钙钛矿材料是通过两个三价的阳离子来替换两个二价铅离子形成的，为了保持电荷平衡，结构中形成了空位，导致电子维度的降低和载流子迁移率的下降^[41]。如图 1-2 (d) 和图 1-2 (e) 所示， $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 钙钛矿材料有两种主要的晶体结构类型，一种是零维二聚体钙钛矿，由孤立的面共享

[B₂X₉]二聚体构成。第二种是二维层状钙钛矿，可以看成是三维的钙钛矿中取出 1/3 的 B 位而形成的^[42,43]。两种不同的结构主要跟卤化物组成、制备方法和 A 位阳离子相关，研究人员通过分析发现更多的化合物更倾向零维的二聚体结构^[44]。而最常用的三价阳离子主要集中在 Bi³⁺和 Sb³⁺上。Mitzi 等人通过两步法制备了 0D Cs₃Bi₂I₉、2D Rb₃Bi₂I₉ 和 3D AgBi₂I₇，其带隙类型都为直接带隙，分别为 2.16、2.10 和 1.83 eV^[45]。Han 等人通过室温辅助再沉淀的方法合成了全无机无铅钙钛矿 Cs₃Bi₂X₉ (X = Cl, Br, I) 纳米材料，通过调控阴离子组成可以调节发射波长从 400 nm 到 560 nm。无配体加入的 Cs₃Bi₂Br₉ 纳米材料光致发光量子产率只有 0.2%，但是在合成过程中加入表面活性剂油酸可以钝化其缺陷态从而使光致发光量子产率提高到 4.5%，钝化后的纳米材料还有着良好的空气稳定性^[46]。Tang 等人通过绿色简便的工艺合成了 Cs₃Bi₂Br₉ 钙钛矿量子点，在 410 nm 激发下能够发出蓝光，光致发光量子产率达 19.4%，通过混合前驱体制备的不同阴离子组成的 Cs₃Bi₂X₉ (X = Cl, Br 和 I) 钙钛矿可以实现 393~545 nm 的光致发光发射范围。研究发现，由于水解产物 BiOBr 能够钝化表面缺陷，胶体 Cs₃Bi₂Br₉ 量子点在水环境下会出现意想不到的光致发光增强，这也表明了该材料具有优异的水分稳定性，为光电器件的制备提供了一个新的思路^[47]。

同时，Sb 基卤化物钙钛矿由于更低的激子结合能和铋元素储能更加丰富，是各种光电应用中基于铅基钙钛矿的一种非常有前途的生态友好替代品^[48]。Pal 等人通过热注射的方法制备了不同形貌的 Cs₃Sb₂I₉ (纳米片和纳米棒) 以及球形 Rb₃Sb₂I₉ 纳米晶，这些样品都显示了黄红色区域的带边发射，并就其相关光电应用进行了探究^[42]。Zhang 等人使用配体辅助再沉淀法制备了全无机 Cs₃Sb₂Br₉ 钙钛矿量子点，其发光峰位于 410 nm，有着 46% 的光致发光量子产率。分析瞬态吸收光谱发现，富 Br⁻ 的量子点表面保证了有效的辐射复合，以及较大的激子结合能共同增强了荧光效果。此外，可以通过阴离子交换反应调节 Cs₃Sb₂X₉ 的发射波长从 370 nm 到 560 nm^[49]。Chonamada 等人分别通过共沉淀法和高温热注法合成了二聚体和层状的 Cs₃Sb₂I₉ 钙钛矿材料，得到的二聚体 Cs₃Sb₂I₉ 具有 2.3 eV 的间接带隙，层状 Cs₃Sb₂I₉ 具有 2.05 eV 的直接带隙，研究了两种构型在水、光和高温下的降解过程 (如图 1-4)，研究发现由于层状的晶体结构和粒子周围的钝化分子，层状 Cs₃Sb₂I₉ 具有更好的稳定性，而体系中碘

的损失是 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ 体系解体和降解的主要原因^[50]。

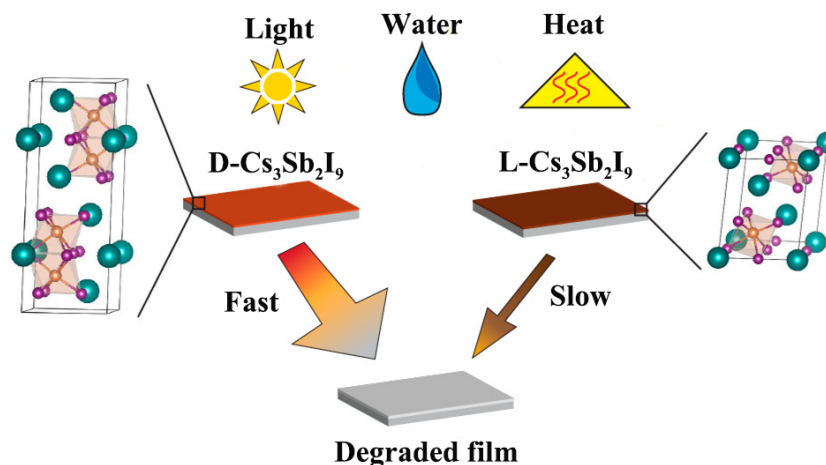


图 1-4 二聚体 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{D-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) 和层状 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{L-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) 在光、水、热下的降解示意图^[50]。

Figure 1-4 The schematic of degradation of dimer $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{D-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) and layered $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ($\text{L-Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$) under light, water and heat^[50].

1.3 无铅类双钙钛矿材料的合成方法

目前对钙钛矿材料的研究越来越深入，合成方法也是日益增多。目前的合成方法主要包括水热/溶剂热法、高温固相法、高温热注法、共沉淀法、配体辅助再沉淀法、微波辐射法、喷雾热解法等，有些合成方法过程复杂、操作过于繁琐、成本昂贵以及经常使用有毒的试剂，这些方面都需要研究人员进一步去克服和改善。以下介绍几种目前常用的制备方法。

1.3.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是指在密闭的体系中，以水或者溶剂为介质，加热到一定温度时，在水或者溶剂自身产生的压强下，体系内的物质进行化学反应产生新的物质的反应。在合成过程中由于高温高压环境，离子之间迁移扩散速度较快，可实现常压加热条件下难以发生的化学反应，反应能够在液相快速对流中进行。水热反应的影响因素较多，如反应温度、时间、浓度、酸碱度、填料顺序等均对生成物的晶型和颗粒尺寸等有影响。

Zhou 等人将 CsCl 、 AgCl 和 InCl_3 溶解在盐酸溶液中，加入到高压反应釜中，在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 小时，自然冷却到室温后离心洗涤干燥得到产物 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ ，通过改变水热时间，可以控制其晶粒尺寸生长在 5 微米到 1.5 毫米

之间^[51]。Nie 等人采用水热合成法制备了一系列离子掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) 样品。通过调整 Ln^{3+} 的类型得到了具有不同发光峰的样品, 其中, 在 365 nm 紫外光激发下, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 样品发蓝光, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Er}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ 共掺杂的样品发青绿色光, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ho}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ 共掺杂的样品发出红光, 研究发现, Ln^{3+} (Er^{3+} 和 Ho^{3+}) 离子的发射主要来源于 Sb^{3+} 对镧系金属离子的能量转移^[52]。

然而, 水热法也存在一定的局限性, 水热合成一般都需要高压反应釜作为容器并且反应需要在高温高压下进行, 对生产设备的依赖性比较强, 对于刚接触的研究人员来说存在一定的危险性, 此反应得到的合成产物通常是多相混合物, 需要多次纯化。

1.3.2 高温固相法

高温固相法是一种传统的发光材料合成方法。它是将合成物质的原料按一定化学计量比进行称量, 往往也需要加入定量的助熔剂一块充分混合研磨, 然后在仪器中设置好相应条件 (如温度、时间、气体等) 对混合物进行烧结得到粗产品, 对粗产品进行粉碎、过滤处理得到样品, 产量高并且成本较低。

Zhao 等人通过高温固相反应制备了具有宽带近红外 (NIR) 发射特性的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 钙钛矿, 首先在充满氮气的手套箱中称取定量的 CsCl , AgCl , InCl_3 和 CrCl_3 进行混合研磨, 然后将混合物置于石英管中真空密封并加热到 400 °C 煅烧 4 天, 自然冷却至室温后研磨即可得到产品。样品在紫外光和可见光激发下展现出以 1010 nm 为中心的宽带近红外发光, 半峰宽为 180 nm, 最高 PLQY 为 23.5%^[53]。但是, 高温煅烧时样品往往只有内部的反应较为充分, 外围的底物通常难以完全反应造成浪费, 除此之外, 粒径分布不均匀、粒子易团聚、在粉碎的过程中容易使晶型遭到破坏、能耗较高也是目前高温固相法所存在的问题。

1.3.3 高温热注法

高温热注法是在一定温度下将前驱体溶液快速注入到反应溶液中, 体系中形成大量单体并成核, 之后通过外部冷却快速终止反应, 在这个过程中, 溶液饱和度瞬间增大, 材料会迅速形成晶核, 因此可以用于制备纳米晶体, 合成的

纳米晶体有着优异的单分散性和高结晶度。注射过程中的温度和注射后的反应时间是控制最终产物形貌的关键因素。

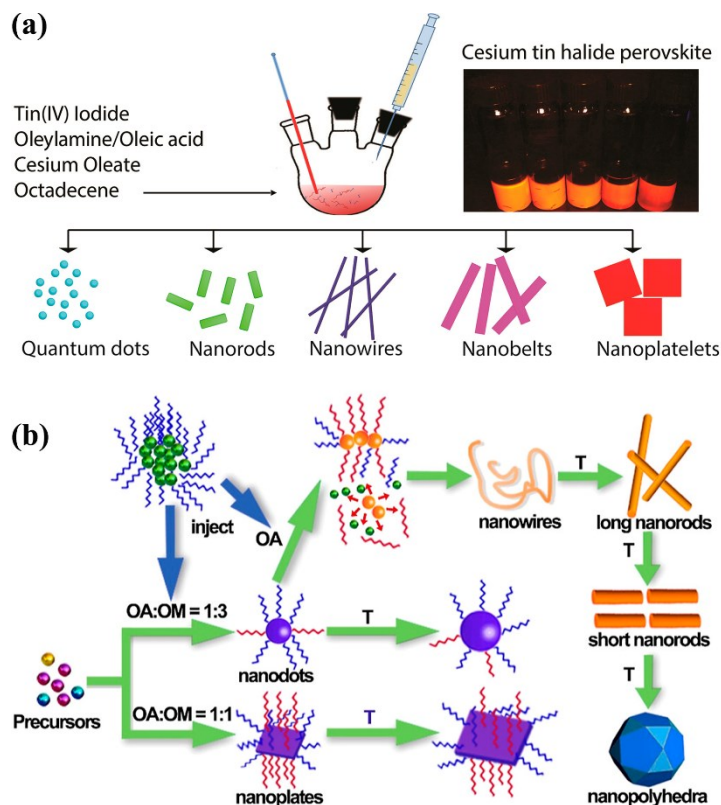


图 1-5 (a) Cs_2SnI_6 钙钛矿纳米晶的合成示意图和样品在紫外光下的照片^[22]; (b) $\text{Cs}_4\text{ZnSb}_2\text{Cl}_{12}$ 钙钛矿纳米晶合成示意图^[54]。

Figure 1-5 (a) Schematic synthesis of Cs_2SnI_6 perovskite nanocrystal and photographs of sample under UV light^[22]; (b) schematic diagram of $\text{Cs}_4\text{ZnSb}_2\text{Cl}_{12}$ perovskite nanocrystal synthesis^[54].

Wang 等人先将 1-十八烯 (ODE) 和 SnI_4 装入三颈烧瓶中, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 1 小时, 在注射之前, 将油胺 (OAm) 和油酸 (OA) 的混合物在真空下加热到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 1 小时, 然后将温度提高到 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 并在磁力搅拌下迅速注入提前制备好的油酸铯溶液, 溶液的颜色瞬间从透明的红色变成深棕色, 表明 Cs_2SnI_6 纳米晶体的形成。如图 1-5 (a) 所示, 经过特定的反应时间 (例如 1、5、10、30 和 60 分钟) 后, 用冰水浴冷却反应混合物得到粗产品, 然后经过提纯得到最终的产物观察发现生成的纳米材料的形貌会发生不同的变化, 并且油胺/油酸在反应中协同控制着纳米材料的结晶^[22]。Mai 等人用热注入法合成了尺寸和形貌可调的 $\text{Cs}_4\text{ZnSb}_2\text{Cl}_{12}$ 纳米晶。首先将前驱体底物溶于 OA、OAm 和 ODE 的混合物中, 然后注入氯前驱体溶液。得益于油酸、油胺与纳米晶之间强的相互作用, 大量油酸基团的存在可以作为反应中的软模板, 从而在不同温

度下制备了尺寸可调 (6.2 nm ~ 15.6 nm) 的纳米晶 (图 1-5 (b)) [54]。Jellicoe 等人利用热注法合成了带隙可调的 CsSnX_3 纳米晶, 他们通过将 SnX_2 溶解三辛基磷 (TOP) 中, 然后将该溶液注射到含有 OA 和 OAm 的 Cs_2CO_3 前体溶液中得到目标产物, 他们希望通过这种方法避免了反应物在合成过程中沉淀下来, 然而, 由于配体的解吸过程其胶体溶液在环境条件下还是会产生沉淀, PLQY 小于 0.01% [16]。Manna 等人通过热注法合成的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米晶量子产率只有 1.6%, 之后通过掺杂锰元素来改善其光学性能, 但是量子产率仍然不高 [35]。

高温热注法对合成时的反应环境需要严格把控, 需要高温和惰性气体保护, 对操作有着严格的要求, 并且高温热解需要耗费的能源较多, 需要采取相应的保护措施, 伴随着一定的危险性, 不适合大规模的生产。

1.3.4 共沉淀法

共沉淀法是指在前驱体溶液中含有多种阳离子, 它们以均相形式在溶液中存在, 然后将沉淀剂加入到前驱体溶液中, 反应后得到目标产物。为了得到形貌良好、组成均匀、分散性好的产物, 还需要考虑多方面因素的影响: 如溶质在溶剂中的浓度、沉淀剂选择、反应时间等。

Zhao 等人采用共沉淀法合成了掺杂 Sb^{3+} 的 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 他们采用盐酸作为溶剂, 将 InCl_3 和 Sb_2O_3 按照一定比例溶于盐酸溶剂中, 搅拌至完全澄清。随后加入氯化铯, 即可形成沉淀产物。掺杂 Sb^{3+} 后原本不发光的 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 340 nm 激发下, 检测到 600 nm 处的发光峰, 半峰宽为 149 nm, PLQY 高达 86.4% [55]。 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 作为双钙钛矿材料的代表, 对稀土离子和过渡金属离子有较强的耐受性, 掺杂后能表现出特殊的光学性能。Li 等人通过共沉淀法合成了三种离子共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$: Er^{3+} , Yb^{3+} , Mn^{2+} 钙钛矿荧光粉, 在 980/1550 nm 激光和 365 nm 紫外灯的激发下, 分别发射出亮绿色和橙红色的荧光, 成功将其应用于防伪方面 [56]。

共沉淀法的优点在于其符合绿色环保的发展理念, 反应工艺简单、合成周期短、不需高温高压等苛刻的条件, 通过此方法合成的产物尺寸均匀、样品纯度高, 是目前合成无铅类钙钛矿的主要方法之一。

1.3.5 配体辅助再沉淀法

配体辅助再沉淀法（LARP）是一种室温合成的方法，一般是将前驱体盐溶解在“良溶剂”中，然后在将其加入到“不良溶剂”中，由于溶解度的不同使得金属卤化盐出现瞬时过饱和从而诱导钙钛矿纳米晶体的成核与生长。常用的良溶剂包括二甲基亚砷（DMSO）和 N, N-二甲基甲酰胺（DMF）等，不良溶剂包括正己烷、甲苯、异丙醇等。Zhang 等人通过室温辅助再沉淀法合成了高效率可调谐窄带蓝色发射的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 钙钛矿量子点，如图 1-6（a, b）所示，将 CsBr 和 SbBr_3 溶于 DMSO 中，在溶液中加入油胺用来稳定前驱体溶液，之后将前驱体溶液迅速滴入辛烷和油酸的混合物中，进行剧烈搅拌，几秒钟后就得到目标产物，在紫外光照射下观察到蓝光发射，然而得到的材料稳定性不高，其量子点溶液在空气中会发生降解，造成荧光强度的下降^[49]。Tang 等人使用 DMSO 溶解前驱体盐 CsBr 和 BiBr_3 ，使用乙醇作为“不良溶剂”诱发重结晶，成功的合成出了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 量子点，并观察到表面活性剂油酸（OA）和油胺（OAm）的用量在合成过程中起着比温度、冷却速率或反应时间更重要的作用，所得碘化物量子点材料的 PLQY 为 0.018%^[47]。

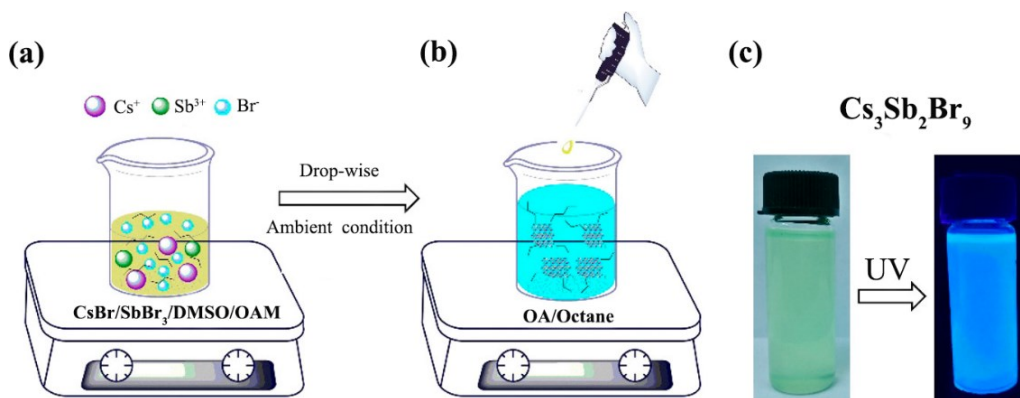


图 1-6 （a, b）全无机卤化物钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 量子点的合成示意图；（c）在日光和 365 nm 紫外光照射下的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 量子点溶液的图片^[49]。

Figure 1-6 (a, b) Colloidal synthesis of all-inorganic halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ QDs; (c) The photograph of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ QDs solution under daylight and 365 nm UV light irradiation^[49].

Han 等人通过辅助再沉淀法合成了 $\text{CsAgIn}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$ 双钙钛矿材料，按一定比例将前驱体盐溶于 DMSO 中形成前驱液，在剧烈搅拌中加入异丙醇作为反溶剂从而得到产物^[37]，其课题组之后用同样的方法合成 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ，发现改变前驱体浓度之后纳米材料的粒径也会随之改变，并通过在异丙醇中加入一定量的油

酸（OA）之后合成了封端的纳米粒子，PLQY 提升到了 4.5%^[46]。

但是该法制备的钙钛矿往往难以获得尺寸均一的产物，同时产率较低也是限制该生产方法的另一因素。

1.3.6 微波辐射法

微波是频率介于 300 MHz~30 GHz 之间的电磁波，其位于电磁波谱的红外辐射和无线电波之间。微波辐射法是利用微波发生器发出的微波，通过吸收介质向反应体系传递，温度迅速升高促使反应的进行，整个过程可以在短时间内完成。微波辐射加热是反应物内部整体同时进行，大大缩短了反应时间，能够避免了常规方法煅烧过程中出现的晶粒长大、团聚等不良影响。

Reyes 等人采用微波辐射法在极性溶剂中制备出了具有优异光热稳定性和高结晶度的 Cs_2TiBr_6 粉末，他们把 TiBr_4 和 CsBr_2 粉末加入到乙腈溶剂中充分搅拌，之后在微波反应器中加热一定时间，将反溶剂加入到悬浮液中并进行后处理即可得到 Cs_2TiBr_6 粉末（图 1-7），其在 130 °C 下加热 120 小时也不会发生显著降解。其中，乙腈具有的高介电常数和低沸点可以有效的吸收微波能量并将其转化为热能，增强反应动力学并促进了结晶过程^[57]。此外，Cao 课题组采用微波辐射法合成了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5@/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 复合材料，通过控制碘化亚铜（CuI）的用量，最终产物经历了从单相 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 蓝光到复合 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5@/\text{CsCu}_2\text{I}_3$ 白光再到单相 CsCu_2I_3 黄光的演变过程^[58]。

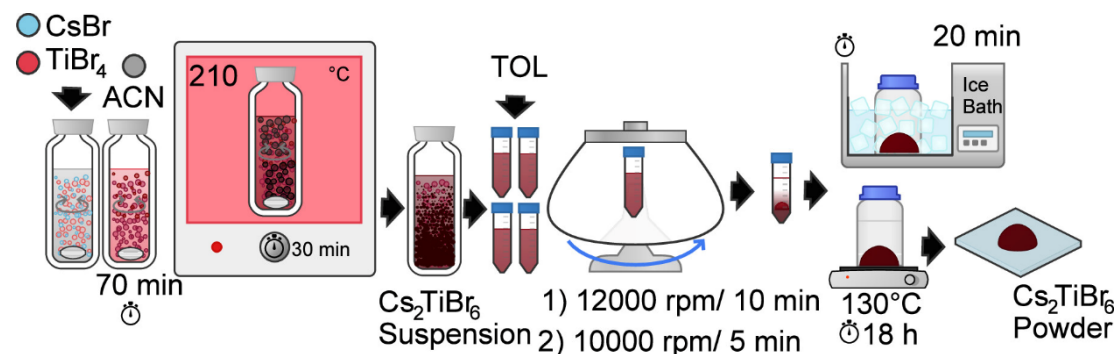


图 1-7 微波辐射法合成 Cs_2TiBr_6 粉末示意图^[57]。

Figure 1-7 Schematic diagram of Cs_2TiBr_6 powder synthesized by microwave irradiation^[57].

但是微波辐射法的前提是反应的原料要具有吸收微波的能力，否则将不能充分发挥微波既加热又活化反应物的作用，这样就在很大程度上限制了其应用。由于不同介质吸收微波的能力有差别，导致其可能出现热斑现象，并且其

加热设备需要特殊设计，工艺要求较高。

1.4 无铅类钙钛矿材料的应用与发展

得益于全无机无铅类钙钛矿材料出色的光电性能和绿色环保的优点，其在太阳能电池、光电探测器、激光器、发光二极管（LEDs）、光催化、闪烁体等领域都有着巨大的应用前景。

1.4.1 太阳能电池

太阳能电池是一种将光能转化为电能并储存起来的装置，目前太阳能电池已经发展到第三代，第三代太阳能电池主要包括钙钛矿太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点敏化太阳能电池等^[59]。其中第一代晶硅光伏电池和第二代薄膜光伏电池目前都实现了超过 20%的光电转化效率，然而受制于无法量产和复杂的制备工艺，成本较昂贵，转化效率较难进一步提升。

过去四十多年来不同类型的太阳能电池都在飞速发展，其中，钙钛矿太阳能电池的发展是惊人且迅速的，得益于卤化物钙钛矿具有的突出的光电特性，包括带隙可调、电荷载流子寿命长、电荷扩散长度长、缺陷密度低、电荷载流子迁移率高和吸收系数高等^[22,60,61]，使得钙钛矿太阳能电池在光伏应用中得到了大量的研究，而且钙钛矿的前体组成比较丰富，伴随着近些年日益成熟的合成和改进方法，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经从早期的 3.8%达到了 26.1%^[7,62-66]。

全无机锡基钙钛矿是理想的环境友好型太阳能电池候选材料，为了抑制 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} ，Kumar 等人首次将 SnF_2 加入到 CsSnI_3 前驱体溶液中得到了锡空位较少、电导率较低的 CsSnI_3 钙钛矿薄膜，这种方法为利用溶液处理无铅钙钛矿如 CsSnI_3 及其类似物开发高效光伏发电器件提供了借鉴之处^[40]。Heo 等人通过第一性原理的理论计算进一步发现， SnX_2 （ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I ）可以在 CsSnI_3 钙钛矿晶体表面形成钝化层，从而改善相稳定性使得其性能得到提高。其中， SnBr_2 可以显著提升 CsSnI_3 太阳能电池的稳定性和它的最大吸收能，电池光电转换效率（PCE）达到了 4.3%，在 N_2 气氛中保存 10 小时后 PCE 能保持在初始的 98.6%^[67]。为了进一步提高 CsSnI_3 基钙钛矿太阳能电池的性能，研究

人员在 CsSnI_3 钙钛矿前驱体中引入各种具有给电子官能团的有机添加剂，以提供富电子环境以减少 Sn^{2+} 的氧化，从而提高 CsSnI_3 基太阳能电池的光伏性能。Duan 等人采用双功能添加剂苄氧羰基（CBZ），使用两步退火工艺制备了具有光滑致密和大的晶粒尺寸的非孔 CsSnI_3 薄膜，研究发现 CBZ 与 Sn^{2+} 之间可以形成 Lewis 酸碱混合物从而有效地降低锡基钙钛矿晶体的生长速度，这种方法有利于薄膜生长的更为均匀，减少其中孔道的形成。基于 CsSnI_3 : CBZ 的太阳能电池 PCE 高达 11.21%，是目前报道的 CsSnI_3 基钙钛矿太阳能电池的最高效率之一。并且未密封的 CsSnI_3 : CBZ 太阳能电池在空气中 100 小时后还能保持初始 PCE 的 80%^[68]。

1.4.2 光电探测器

光电探测器能够收集光信号并将其转化为电信号，已经广泛应用于成像、光通信、化学和生物医学传感器件等领域^[69]。无铅类卤化物钙钛矿由于其光响应范围可调以及高电阻率，因此也适用于暗电流较小的光电探测器件。Wu 等人制备了基于 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{Au}$ 结构的光电探测器，该器件能够实现自供电功能，在 350 nm 和 435 nm 处有两个响应峰，吸收系数分别为 $3.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，适用于紫外（320-400 nm）和深蓝光检测，即使在环境条件下未经任何封装，6 个月之后光电流也没有发生明显的下降^[70]。Shen 等人制备了分别基于掺杂镍和掺杂锌的 Cs_2SnI_6 光电探测器，对于掺杂镍元素的 Cs_2SnI_6 器件，镍元素的掺杂打破了二维 Cs_2SnI_6 固有的暗转变从而使探测器具有宽带检测（400 - 900 nm）和 104 A/W 的优越响应度，对于掺杂锌元素的 Cs_2SnI_6 器件，锌离子对二维 Cs_2SnI_6 表面的钝化可以大大降低表面陷阱使得器件具有 10^{13} Jones 的高检测率^[71]。Cai 等人合成了 $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ 层状双钙钛矿纳米粒子，其具有有序的空位和 1.79 eV 的直接带隙，通过在具有共面金传输线结构的石英衬底上滴注高浓度（20 mg/mL）的 $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ 正己烷溶液，制备出了具有超快光响应的光电探测器，分析光电流以及载流子动力学特性表明，优异的光电性能来源于优越的电荷传输性能以及较窄的带隙^[72]。

1.4.3 激光器

激光技术由于其高强度和强相干性特性被广泛用于光通信、光谱学和成像

等领域，激光器的工作原理为泵浦源将外源能量供给激光器内部的激光介质，介质受激产生能量辐射并在谐振腔内放大形成激光。卤化物钙钛矿允许光诱导载流子的辐射复合，特别是自由电子和空穴或激子的辐射重组，光学增益是通过室温下的脉冲激发，甚至是低温下的连续波激发来实现的。因此，钙钛矿激光器可以通过自组装的钙钛矿微粒和纳米粒子，或者通过与外部光学腔的集成来实现，同时，丰富多样性的成分组成、较低的制备成本、可溶液性制备等优点都使得卤化物钙钛矿在激光器方面具有大的应用潜力。

Xing 等人合成了无铅卤化物钙钛矿 CsSnX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) 钙钛矿薄膜，能够在近红外到 $1\ \mu\text{m}$ 的波长范围内表现出超低的阈值 ($\approx 6\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$)，在室温进行 20 小时的激发后强度没有发生明显的降低，研究表明溶液处理过程中 SnF_2 的加入有效地抑制了 CsSnI_3 结构中的陷阱态，并且激光起源于自由电子-空穴对的分子重组，其速率为 $10^{-8}\ \text{cm}^3/\text{s}$ 。同时 SnF_2 的加入降低空穴掺杂密度，使荧光寿命提高约 $0.5\ \text{ns}$ ，从而改善了自发辐射和激光发生的条件^[73]。Wu 等人采用化学气相沉积法制备了 CsSnI_3 薄膜，在无封装的情况下，在空气中 70 分钟后光致发光强度几乎不发生变化，基于此薄膜研制了阈值为 $18\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 和 Q 因子为 3000 的近红外激光器，研究发现激光器的随机激光行为来源于薄膜中的随机散射^[74]。

1.4.4 发光二极管

荧光转换发光二极管 (pc-LEDs) 是将荧光粉涂覆在 LEDs 芯片上或者封装材料上组装而成的光电器件，荧光粉可以被芯片发射的紫外光或者蓝光激发，相比较传统光源，pc-LEDs 以发光效率高、低功耗、环境友好型、使用寿命长以及成本低廉等优点而具有优势^[75]。无铅钙钛矿具有无毒性、可溶液处理能力和成本低等优点而被研究并用于 LEDs 中。

Tang 等人合成了具有优异稳定性的无铅 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.60}\text{Na}_{0.40}\text{InCl}_6$ 钙钛矿白光材料，将 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.60}\text{Na}_{0.40}\text{InCl}_6$ 粉末覆盖在紫外发光二极管芯片上，组装出了白光发光二极管 (WLED)，器件的 CIE 色坐标为 (0.396, 0.448)，相关色温为 4054 K，属于暖白光发射，并且在空气环境中工作 1000 小时后仍不发生降解，具有出色的环境稳定性^[34]。Wang 等人合成了发光强度高且热稳定好的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 蓝光

荧光粉和 CsCu_2I_3 黄光荧光粉，利用两者的混合物作为下转换荧光粉制备出了 WLED（图 1-8），器件的 CIE 色坐标为（0.324，0.330），相关色温为 5877 K，发光效率为 54.6 lm/W，该 WLED 具有优良的运行稳定性，在自然环境中连续工作 100 小时后几乎不发生降解^[76]。Gray 等人合成了 Sb^{3+} 掺杂的无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ ，其在紫外光激发下能表现出以 445 nm 为中心的蓝光发射，PLQY 达到了 79%，在此基础上与红光粉、商用绿光粉混合涂覆在紫外芯片上组装出了 WLED，色温为 3973 K，器件的色坐标为（0.39，0.40）^[77]。

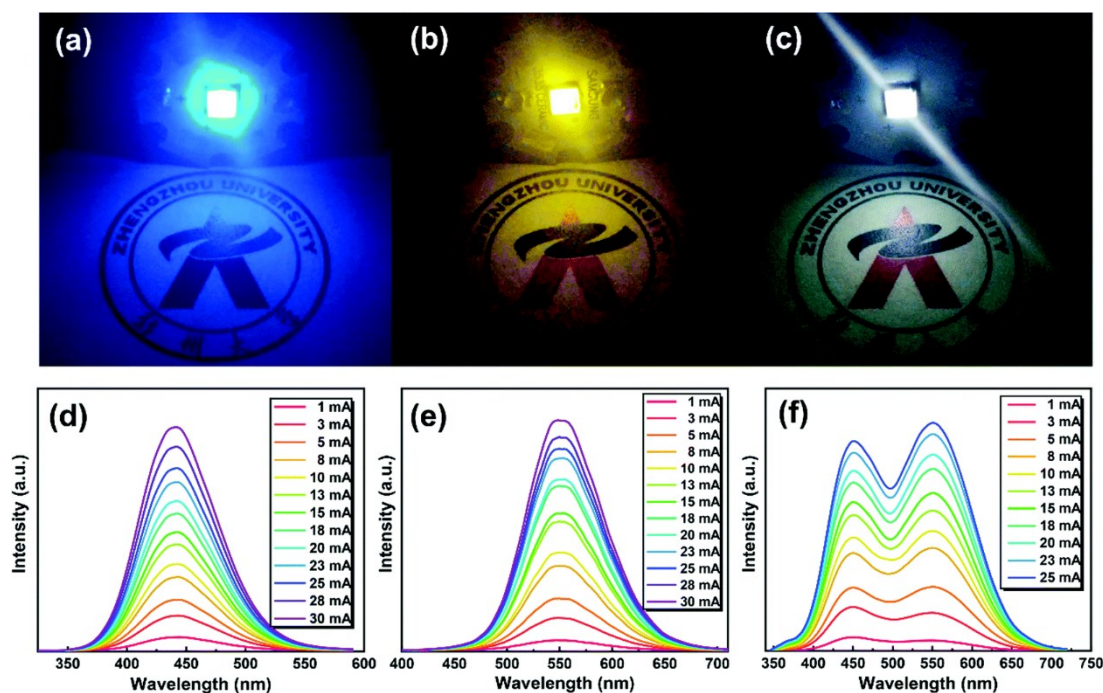


图 1-8 不同荧光粉组成的 LEDs 在紫外芯片激发下的发光图片以及对应的电致发光图谱^[76]。

Figure 1-8 The luminescence pictures and electroluminescence spectra of LEDs with different phosphors under the excitation of UV chip^[76].

1.4.5 光催化

二氧化碳的光催化还原可以将 CO_2 转化为 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 等燃料重复利用，直接涉及到大气环境的改善、全球变暖问题以及化石燃料的消耗问题。无铅卤化物钙钛矿材料具有的无毒性、可调带隙、大激子结合能和高载流子迁移率等特点对于光催化领域的应用都是有利的。

Lu 等人报道了 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 纳米材料在催化还原二氧化碳方面的研究，在 AM 1.5 G 照明 5 小时后 CO 产率能够达到 $510 \mu\text{mol/g}$ ，与同样条件的 CsPbBr_3 纳米材料产率（ $53.80 \mu\text{mol/g}$ ）相比，其光催化性能提高了将近 10 倍，研究发

现, 全无机 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 钙钛矿纳米材料富 Sb^{3+} 表面较多的活性位点是其高反应活性的来源^[78]。Zhang 等人在介孔 CeO_2 基质中原位生长 Cs_2CuBr_4 纳米晶来制备 S 型 $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4/\text{CeO}_2$ 异质结光催化剂, 其对 CO_2 的还原表现出优异的光催化性能, 每小时电子消耗率高达 $241.82 \mu\text{mol/g}$, 研究发现, Cs_2CuBr_4 和 CeO_2 之间的匹配能带结构能够在异质结中构建内置电场, 有效的促进载流子从 Cs_2CuBr_4 转移到 CeO_2 , 保留在 Cs_2CuBr_4 导带上的强还原电子可用于光还原 CO_2 (图 1-9)。同时, $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4/\text{CeO}_2$ 异质结比原始 Cs_2CuBr_4 有着更优异的 CO_2 吸附能力。 Cs_2CuBr_4 在 CeO_2 孔道中的均匀分布有效的保护了纳米晶不发生聚集, 能够保持它们的高分散性。因此, $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4/\text{CeO}_2$ 异质结大大提高了对 CO_2 的光还原活性和稳定性^[79]。

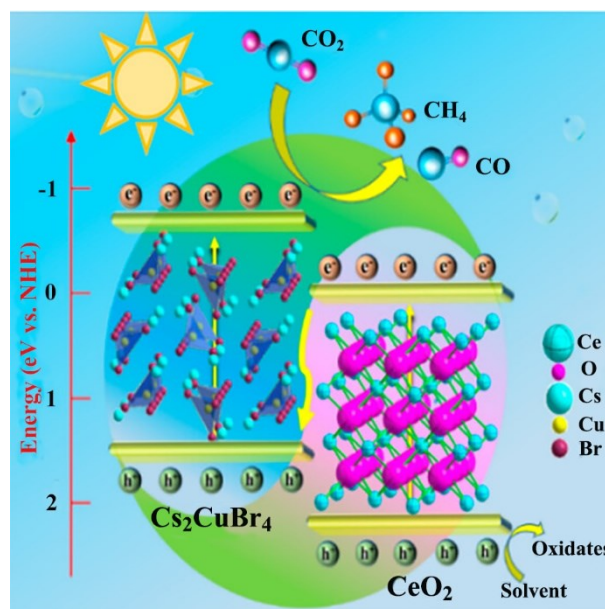


图 1-9 $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4/\text{CeO}_2$ 异质结进行光催化 CO_2 还原示意图^[79]。

Figure 1-9 Schematic diagram of photocatalytic CO_2 reduction by $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4/\text{CeO}_2$ heterojunction^[79].

1.4.6 闪烁体

闪烁体可以将 X 射线光子转化为易于探测的可见光光子, 这种光子可以被检测器检测并进行光电转换从而产生电信号在显示器中被人们所观察到^[80]。传统的闪烁体包括 CsI: Tl 、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)、 $\text{LaBr}_3: \text{Ce}$ 以及 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S: Tb}$ 等, 这些材料通常是在高温和真空条件下制备的, 合成工艺复杂并且成本昂贵^[81]。Lian 等人报道了高发光、稳定性好的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶, 0D 的电子结构使其具有

高效率的自陷激子发射和大的斯托克斯位移, 有利于有效的光输出耦合, 其光致发射峰与硅光电倍增管 (SiPM) 探测器的发射峰相匹配, 使得 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米材料成为理想的闪烁体, 研究发现其每兆电子伏特约有 79279 个光子产出, 比传统的 CsI: Tl 闪烁体光产率 (54000 photons/Mev) 还要优异。并且利用溶液处理的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶薄膜制备了低成本、大面积的 X 射线成像器件, 表现出优异的分辨率 (0.32 mm) [82]。此外, Liu 等人报道了铟掺杂的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 钙钛矿粉末以及 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: In/PDMS (聚二甲基硅氧烷) 薄膜。研究发现, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: In 薄膜具有明亮的蓝光发射, 斯托克斯位移为 127 nm, 量子产率为 90.2%, 得益于超低自吸收和高的荧光量子产率, 在相同测试条件下其光产率比商业 BGO 闪烁体高 5 倍以上, 检测极限达到了 56.2 nGy/s, 在 X 射线成像性能方面, 达到了 11.3 lp/mm 的高分辨率, 并且在环境条件下具有良好的稳定性, 以及不失真的非平面成像 (图 1-10) [80]。

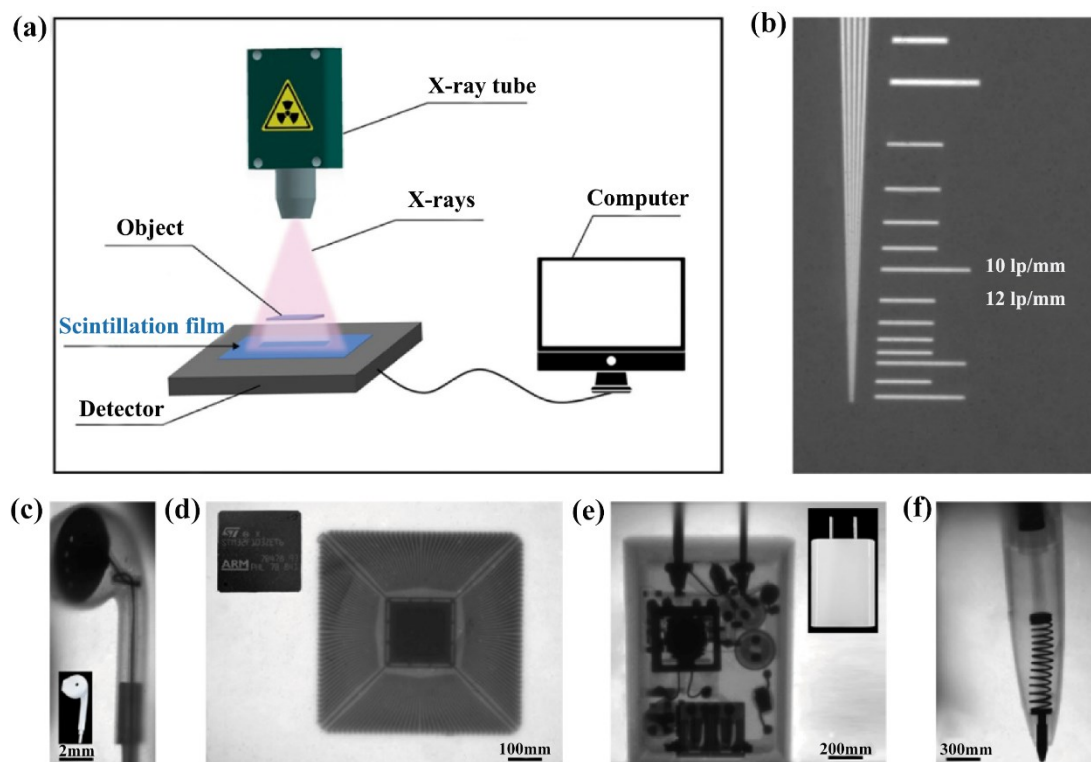


图 1-10 (a) X 射线成像系统示意图; (b) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: In 薄膜在标准分辨率卡片上的胶片上的 X 射线成像; (c) 耳机内部结构的照片和 X 射线图像; (d) 微芯片的内部电路; (e) 充电器插头的内部结构; (f) 钢笔的内部弹簧和填充物[80]。

Figure 1-10 (a) schematic of the X-ray imaging system; (b) X-ray imaging on $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: In film on standard resolution cards; (c) photographs and X-ray images of the internal structure of the headphone; (d) the internal circuitry of the Microchip; (e) the internal structure of the charger plug; and (f) the internal springs and padding of the pen[80].

1.5 本论文的研究内容及意义

基于前期大量的文献调研发现，全无机卤化铅钙钛矿材料因其优异的光电性能在发光二极管中有着广泛的应用，但因有毒元素 Pb 的存在以及较差的稳定性限制了其进一步发展，因此，寻找稳定性良好且光学性能出色的环境友好型无铅钙钛矿材料具有重要的现实意义。另外，因当前商用 LEDs 器件大多以蓝光 LEDs 芯片激发所得，蓝光 LEDs 芯片容易溢出蓝光对人眼视网膜造成伤害，于是开发能被紫外光激发的无铅钙钛矿材料成为当前的研究趋势。同时，低维金属卤化物类钙钛矿因其结构较之高维钙钛矿材料更加稳定，从而被大量研究。

为此，本文的研究工作从以上几个问题着手，采用绿色环保并且操作简便的合成方法制备 LEDs 用的低维 $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 新型无铅钙钛矿材料，通过优化合成条件和掺杂过渡金属及稀土金属离子，调控并优化 $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 新型无铅钙钛矿材料发光性能，同时对其光电性能进行研究，为无铅钙钛矿材料的商业化应用奠定理论基础。本论文的主要研究内容如下：

1. $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 型无铅钙钛矿材料的合成、形貌结构分析、发光性能研究及 LEDs 器件组装。采用绿色环保的室温共沉淀法合成了 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 型无铅钙钛矿材料，利用过渡金属 Mn^{2+} 掺杂调控 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 基质材料的发光性能，改变离子掺杂量及反应时间优化合成条件，最终得到最佳合成条件下的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 绿光无铅钙钛矿材料；分析材料的形貌结构、光学性能及热稳定性能，并以此 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料为发光源，组装紫外 LEDs 芯片激发的绿光及暖白光 LEDs 器件。

2. Cs_2ZnCl_4 : Eu^{3+} 型无铅钙钛矿材料的合成、形貌结构分析、发光性能研究及 LEDs 器件组装。利用简单易操作的共沉淀法合成 Cs_2ZnCl_4 型无铅钙钛矿材料，利用稀土金属 Eu^{3+} 离子掺杂得到 Cs_2ZnCl_4 : Eu^{3+} 红光无铅钙钛矿材料；改变离子掺杂量和反应时间优化合成条件，得到最佳合成条件下的样品 Eu^{3+} 掺杂量为 2.1%；分析 Cs_2ZnCl_4 : Eu^{3+} 型无铅钙钛矿材料的形貌结构、光学性能及热稳定性，并以此红光钙钛矿材料为发光源，组装紫外 LEDs 芯片激发的红光 LEDs 器件。

第 2 章 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的制备及其光电性能研究

2.1 引言

含铅钙钛矿材料因 Pb^{2+} 毒性和稳定性不足而限制其进一步商业化应用。另外, 当前大多数钙钛矿材料为蓝光 LEDs 芯片激发, 但是蓝光芯片容易溢出蓝光, 对人眼视网膜造成伤害^[9,83,84]。因此, 探索稳定、无毒、且能被紫外光 LEDs 芯片激发的无铅钙钛矿材料尤为重要。为了获得无铅卤化物钙钛矿材料, 人们研究了许多与 Pb^{2+} 具有相似离子半径的二价和三价阳离子, 如 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Tm^{2+} 等^[85-88]。例如, Wu 等人报道了通过高温热注射法制备了一种新型稀土钙钛矿氯化铽铋 (CsTmCl_3), PLQY 为 12%^[89]。Cao 等人通过简便的室温共沉淀法合成了高度空气稳定性和无铅的 CsSnBr_3 钙钛矿材料^[90]。但迄今为止大多数无铅钙钛矿材料表现出低热稳定性以及低 PLQY, 限制了其进一步发展应用。

近年来, 研究人员测试了各种具有特殊结构的钙钛矿材料来提高钙钛矿的稳定性。Vargas 等研究发现层状双钙钛矿 $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ 具有良好的稳定性和高效的光致发光 (PL)^[85]。Liu 等人提出二维 Ruddlesden-Popper 相 Cs_2CdCl_4 钙钛矿具有良好的热稳定性^[91]。Zi 等人也报道了空位有序双钙钛矿 Cs_2TeCl_6 : Cr^{3+} 表现出优异的抗湿性和光稳定性^[29]。因此, 具有各种特殊结构的钙钛矿在未来 LEDs 领域具有很大的潜力。

锰 (Mn) 具有优异的光学性能, 可以在紫外光或者蓝光激发下发出绿光或红光, 因此被认为是最有潜力的发光中心离子之一^[92]。锰的发光性能容易受到其离子态和晶体场相互作用的影响, 例如, 掺杂 Mn^{4+} 的材料在晶体场环境中表现出红光, 掺杂 Mn^{2+} 的材料在弱晶体场如四面体中能发出绿光, 而在强晶体场中则发出橙色或红色的光^[93]。Liu 等人发现 Mn^{2+} 掺杂在 Cs_3ZnCl_5 胶体 NCs 后具有绿光发射^[94]。Dai 课题组通过共掺杂 Sb^{3+} 和 Mn^{2+} 合成了无铅卤化物钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$: Sb^{3+} : Mn^{2+} , 结果表明, 锰的掺入可以明显改善主体材料的光物理性能^[95]。Lin 等人合成了 Mn^{2+} 掺杂的 CsSnCl_3 晶体, 该晶体能够发出明亮的红色

荧光，研究发现了从自由激子到 Mn^{2+} 激活剂的能量转移，并且该材料在大气环境中对氧气表现出非凡的稳定性^[96]。因此，本文选择锰元素作为新型结构材料的敏化剂。

根据以上的调查研究，本文采用简单的室温沉淀法制备了一种新型的具有特殊结构的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_x\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料。本文系统地研究了不同的 Mn^{2+} 掺杂浓度及反应时间对材料形貌结构及光学性能的影响；优化了合成条件，得到最佳合成条件下的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料，并研究其热稳定性能；并以此 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料为绿光光源组装紫外 LEDs 芯片激发的绿光及暖白光 LEDs 器件。这些结果不仅为新型无铅钙钛矿材料的制备提供了有效途径，还为钙钛矿晶体材料在 LEDs 领域的商业化应用提供了新的思路。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品与仪器设备

本章中所涉及的主要实验药品见表 2-1，其中所有的药品在使用前都没有进行任何其它处理。

表 2-1 实验原料表

Table 2-1 Raw experimental materials

原料	规格	生产厂家
氯化铯	99.99%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化锌	98%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化锰四水合物	99%	上海泰坦科技股份有限公司
N, N-二甲基甲酰胺	99.5%	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
铝酸镁钡绿光荧光粉	商用	深圳市展望隆科技有限公司
紫外光芯片	365 nm 激发	深圳市展望隆科技有限公司
氮化物红粉	商用	深圳市展望隆科技有限公司

本章中所需要用到的主要仪器设备见表 2-2。

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	仪器生产公司
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 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的制备

称取 1 mmol 即 0.1363 g 氯化锌 (ZnCl_2)、2 mmol 即 0.3958 g 氯化锰四水合物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 加入到 20 mL 的螺纹口玻璃瓶中并放入磁子, 加入 6 mL N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 搅拌至完全溶解, 之后加入 3 mmol 即 0.5051 g 氯化铯 (CsCl) 于其中, 盖上瓶塞拧紧, 用磁力搅拌器在室温下搅拌 2 h, 随着反应的进行, 沉淀慢慢的析出, 反应结束后得到的沉淀高速离心分离, 并用无水乙醇洗涤三次以去除未反应的杂质, 最后置于 60 °C 的烘箱中干燥 12 h, 产物干燥密封保存。

2.2.3 基于 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的绿光和白光 LEDs 的组装

(1) 绿光 LED 器件的组装: 将 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 绿光粉末与硅树脂胶按照 1: 5 的质量比搅拌混合均匀, 然后将混合物涂覆在激发波长为 365 nm 的紫外芯片上约 1 mm 厚, 之后, 在 60 °C 条件下干燥 2 小时进行固化得到绿光 LED。

(2) 白光 LED 器件的组装: 将 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 绿光粉末、商用红光粉末以及商用蓝光粉末混合均匀, 然后按照荧光粉与硅树脂胶 1: 5 的质量比混合均匀, 之后的组装与 (1) 中的绿光 LED 器件组装保持同样的过程。

2.2.4 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的形貌结构与性能表征

本章中材料的结构由日本岛津公司生产的型号为 XRD-6100 的 X 射线衍射仪分析, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 靶为辐射源 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 室温下扫描。样品的形貌及物相由日立 S4800 场发射扫描电子显微镜 (Field emission electron Microscope, FESEM) 和能量色散 X 射线谱 (Energy-dispersive spectroscopy, EDS) 分析。发射光谱、激发光谱和荧光量子产率则是由装有积分球的日立 F-7100 型荧光分光光度计在室温下测试所得, 样品的热稳定性由与 F-7100 荧光分光光度计配套使用的 TAP-02 高温荧光控制器测试分析得到。样品的荧光衰减曲线由爱丁堡 FLS1000 稳态/瞬态荧光光谱仪测试所得。样品的元素含量由日本岛津 ICPE-9000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 进行定量分析得到。所组装的绿光 LEDs 和白光 LEDs 器件的电致发光光谱由 ATA-500 型 LED 自动温控光电分析测量系统分析得到。

2.3 结果与讨论

2.3.1 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的形貌结构与物相分析

本文基于简单绿色的室温共沉淀法, 通过 CsCl 、 ZnCl_2 和 MnCl_2 在 DMF 溶液中的反应, 成功得到了 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 粉末样品, 制备出的粉末在日光下为白色粉末, 在 365 nm 紫外灯照射下能呈现出强烈的绿光发射。样品的形貌以及结构分析见图 2-1。从 XRD 衍射图谱 (图 2-1 (a)) 中可以看出, $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 晶体结晶度较好, 其衍射峰与空间群为 $I4/mcm$ ($a = b = 9.242 \text{ \AA}$, $c = 14.493 \text{ \AA}$) 的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿的标准 XRD 图谱 (JCPDS No. 96-221-3128) 相匹配, 没有多余衍射峰出现, 主要衍射峰分别对应 $\text{Cs}_4\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 晶体的 (022)、(004)、(123) 等晶面。根据布拉格方程:

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

其中, d 为晶格间距, λ 为 X 射线波长, θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角。根据布拉格方程计算得知, $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的主要晶面对应的晶格间距与标准卡片对应的晶格间距计算结果见表格 2-3。结果表明, 掺杂

Mn^{2+} 的样品衍射峰与标准卡片相比，各衍射峰角度均朝小角度方向偏移，根据布拉格方程得知，衍射角度往小角度偏移，晶面间距增大。根据文献调研得知

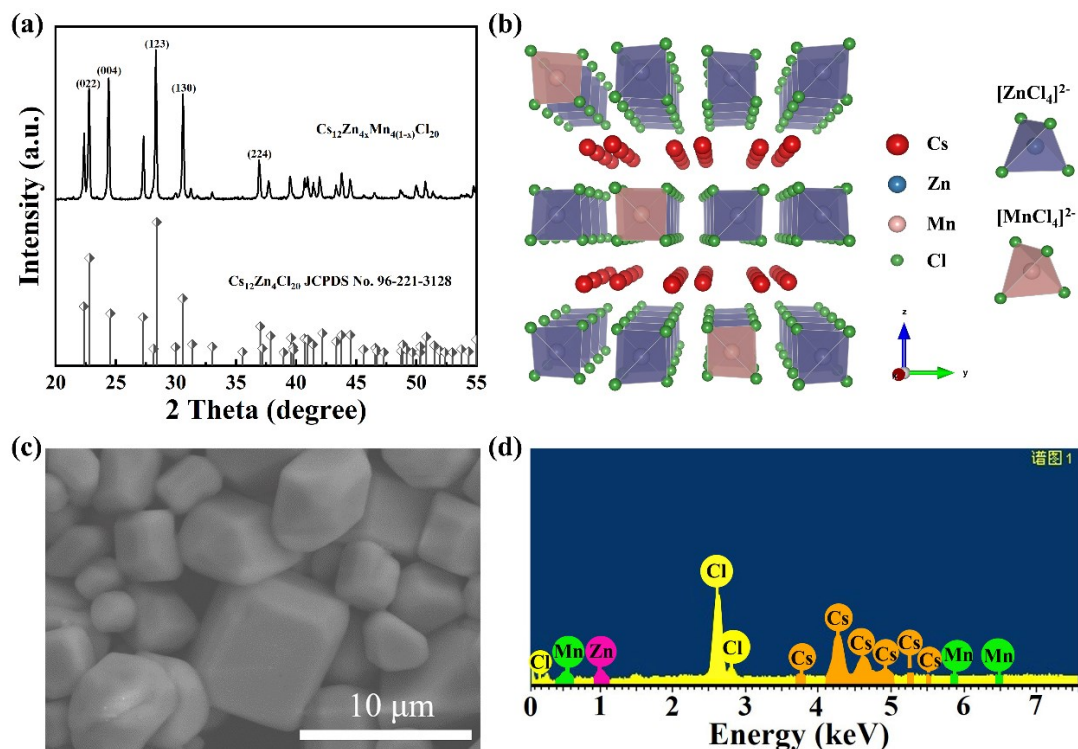


图 2-1 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 样品的 (a) XRD 图谱; (b) 晶体结构示意图; (c) SEM 图像; (d) EDS 能谱。

Figure 2-1 (a) XRD pattern; (b) crystal structure schematic diagram; (c) SEM image; (d) EDS energy spectrum of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ sample.

Mn^{2+} 的离子半径为 0.066 nm， Zn^{2+} 的离子半径为 0.060 nm。由于 Mn^{2+} 具有和 Zn^{2+} 相同数量的电荷以及相近的离子半径， Mn^{2+} 会优先占据 Zn^{2+} 位点^[97,98]，当离子半径大的 Mn^{2+} 取代离子半径小的 Zn^{2+} 后，晶胞发生膨胀，晶格间距会增大^[94,99,100]。因此，通过 XRD 结果分析， Mn^{2+} 很有可能进入到了 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 的晶格中并取代了 Zn^{2+} 的位置^[101]。图 2-1 (b) 是由 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 四面体组成的典型的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 晶体结构示意图，因 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 具有相同的电荷以及相似的离子半径， Mn^{2+} 会优先占据 Zn^{2+} 的位点。图 2-1 (c) 为样品的扫描电镜图片，从图 2-1 (c) 中可以观察到样品的平均尺寸在 5 微米左右，形貌为块状结构。此外，为了进一步验证 Mn^{2+} 的存在，本文对样品进行了能量色散 X 射线光谱学分析 (EDS) 测试，结果如图 2-1 (d) 所示。从图中可以看出在样品中存在 Cs、Zn、Mn、Cl 四种元素。同时，对所得样品进行了电感耦合等离子体 (ICP) 测试，得出锌和锰的原子数比为 3.1: 0.9，根据以上测试结果可以证明成功合成

了 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料。

表 2-3 主要晶面的晶格间距计算

Table 2-3 Calculation of lattice spacing for major crystal palnes

晶面	(022)	(004)	(123)
2θ (最佳样品) ($^{\circ}$)	22.78	24.40	28.32
2θ (标准卡片) ($^{\circ}$)	22.81	24.55	28.40
d (最佳样品) (nm)	0.3901	0.3646	0.3150
d (标准卡片) (nm)	0.3895	0.3624	0.3141

2.3.2 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的光学性能分析

本文进一步研究 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的光学性能。其光学性能图谱如图 2-2 所示，其中图 2-2 (a) 为 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的激发光谱图 (PLE)。从 PLE 图中可以看出， $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的激发主峰位于 360 nm 和 450 nm 处，分别归属为 $\text{Mn}^{2+}A_1(S)$ 到 ${}^4E(D)$ 和 ${}^4T_2(G)$ 的电子跃迁^[102-105]，这与商业紫外光和蓝光 LED 芯片完全匹配，为接下来的 LED 器件组装提供了帮助^[106,107]。

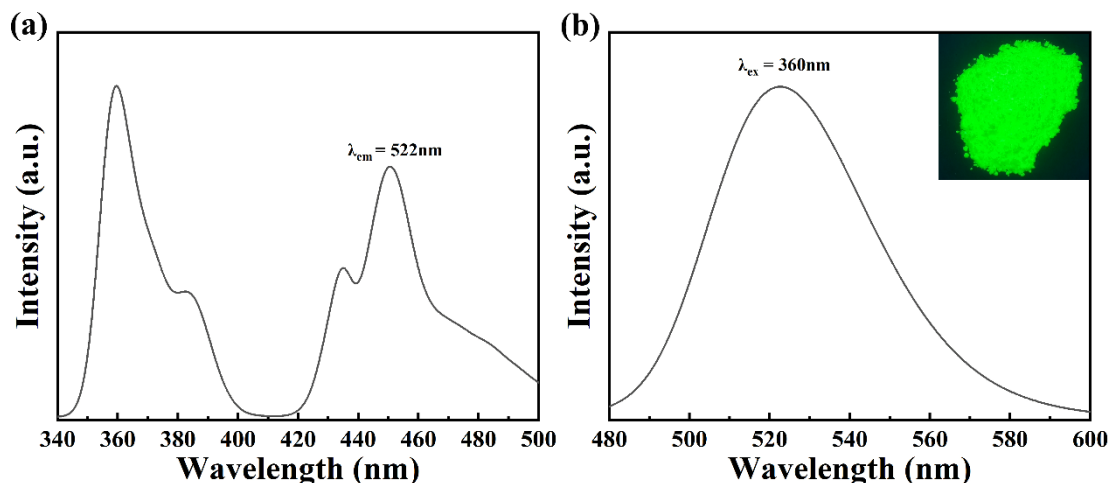


图 2-2 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿的 (a) PLE 光谱 ($\lambda_{em} = 522 \text{ nm}$) 和 (b) PL 光谱 ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$)，内插图为样品在 365 nm 紫外灯照射下的图片。

Figure 2-2 (a) PLE ($\lambda_{em} = 522 \text{ nm}$) spectrum and (b) PL ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$) spectrum of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ perovskite. The inset image shows the sample under 365 nm UV light.

图 2-2 (b) 为 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料在 360 nm 的紫外光激发下得到的荧光发射谱 (PL)。从 PL 图中可以看出， $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿

材料在 480 ~ 600 nm 范围内发出强烈的绿光，最强发射峰位于 522 nm 处左右，插图为样品在 365 nm 紫外灯照下的发光图片。Morad 等人在研究锰掺杂的全无机卤化物中发现，处于四面体配位下的锰（II）可以通过改变自旋-轨道耦合的程度调控绿光光致发光峰的位置在 500-550 nm 范围内变化，并且其来自于 4T_1 到 6A_1 的 d-d 跃迁^[103]。除此之外，Chen、Yang 以及 Cui 等人在研究 Mn^{2+} 掺杂的绿光荧光粉中也得出了同样的结果，即在 520 nm 处的光致发光峰来自于 4T_1 到 6A_1 的 d-d 跃迁^[108-110]。因此，本文有理由认为在发射图谱中 522 nm 处的发光峰源于 Mn^{2+} 中 4T_1 到 6A_1 的 d-d 跃迁。

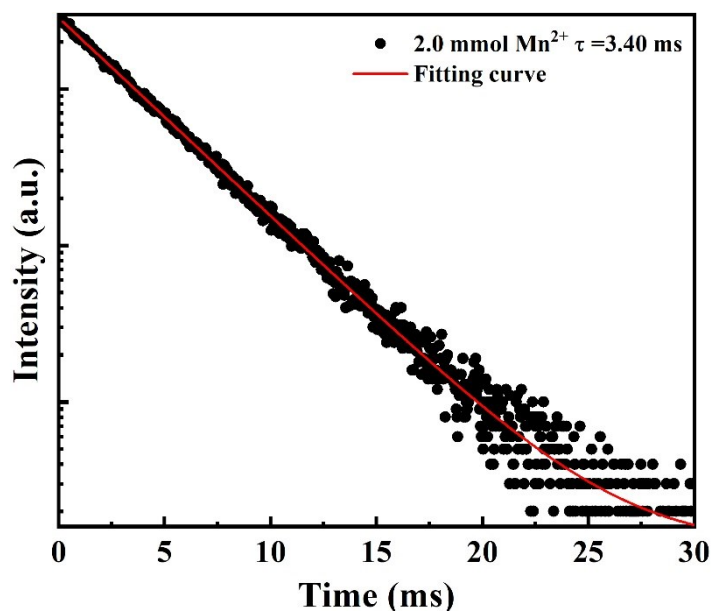


图 2-3 $Cs_4Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ 粉末的荧光衰减曲线。

Figure 2-3 Fluorescence decay curve of $Cs_4Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ powder.

为了进一步研究 $Cs_{12}Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ 钙钛矿材料的光学特性，本文对其量子效率和荧光衰减寿命进行了相关测试。在 360 nm 紫外光激发下， $Cs_{12}Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ 荧光粉在室温下的量子效率为 83.1%。测得 $Cs_{12}Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ 荧光粉的荧光时间衰减曲线如下图 2-3 所示，该荧光时间衰减曲线满足单指数衰减方程^[111-113]：

$$I(t) = A_1 * \exp(-t/\tau) \quad (2-2)$$

其中， A_1 表示初始的荧光强度， t 是时间， τ 是寿命相关常数，经过单指数函数拟合，计算出 $Cs_4Zn_{3.1}Mn_{0.9}Cl_{20}$ 荧光粉的寿命为 3.40 ms，拟合优度 R^2 为 0.9989，非常接近 1，这表明拟合结果良好，该荧光衰减符合单指数寿命衰减。

毫秒级的寿命与目前大多数报道具有四面体锰配位的钙钛矿材料寿命一致，表明来自于自旋禁戒的 $d-d$ 跃迁，同时也证明了发光中心之间发生能量迁移的概率较低^[114,115]。

2.3.3 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的热稳定性分析

荧光粉的热稳定性是 LEDs 器件应用中需要考虑的重要因素，也是典型卤化铅钙钛矿应用受限的重要因素之一，因此，本文对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的热稳定性进行了测试和分析，如图 2-4 所示。

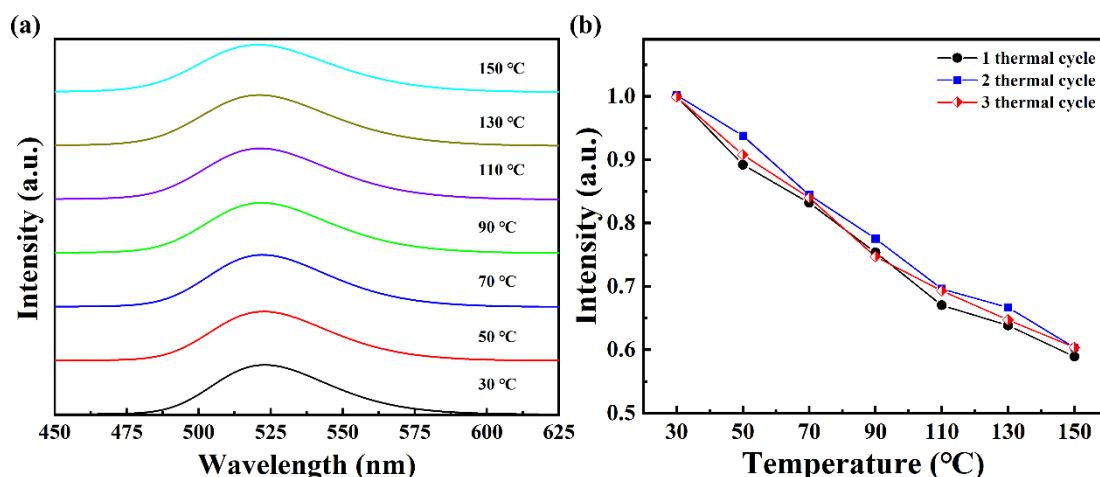


图 2-4 (a) 样品在 360 nm 光源激发下不同温度时的 PL 谱和 (b) $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料在不同温度下经历三个热循环后在 522 nm 处的相对光致发光强度。

Figure 2-4 (a) PL spectra of the sample at different temperatures under 360 nm light and (b) the relative PL intensity at 522 nm after three thermal cycles at different temperatures of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ perovskite.

其中，图 2-4 (a) 是在 360 nm 的激发下，从 30 °C 持续升温到 150 °C 时 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的发射光谱，从图中可以得出，由于晶格的热膨胀以及高温下晶体场强度的降低，随着温度的上升，发射峰出现了轻微的蓝移^[97,116]。为继续研究材料的热稳定性能，本文对荧光粉进行从 30 °C 持续升温到 150 °C 后自然冷却至室温，再进行持续升温过程，重复循环三次后得出 522 nm 处发光峰的荧光强度变化图，如图 2-4 (b) 所示，发现在每一个热循环的过程中，材料的相对发光强度随着温度的升高逐渐降低，这可能是由于晶格震动淬灭引起非辐射损失增加所致^[117-119]。然而，当温度升高到 130 °C 时，样品的相对 PL 强度仍保留了 30 °C 下相对 PL 强度的 60%，且经过三次热循环后，与初始热循环相比，相对 PL 强度几乎保持不变，材料表现出优异的热稳定性能。

可以理解成随着温度的升高，温度猝灭过程和热活化过程在加热过程中存在竞争关系^[120,121]，由于温度猝灭和陷阱辅助热激活过程的影响随着温度的升高而达到平衡，因此温度对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的 PL 强度的影响相对较小。同时，本文对重复热循环三次后的样品进行了 XRD 表征分析，如图 2-5 所示，与变温测试前的 XRD 图谱进行对比，变温后样品的 XRD 图谱并没有改变，且没有出现新的衍射峰，这表明样品未发生降解，物相组成没有发生变化。通常 LEDs 器件工作温度约 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此，根据以上的分析，本文制备出的荧光粉具有良好的热稳定性能，可以应用于 LED 器件中。这一结果表明， $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料由于能量迁移的非辐射损失较低而具有优异的热稳定性能，在 LEDs 应用中具有广阔的应用前景。

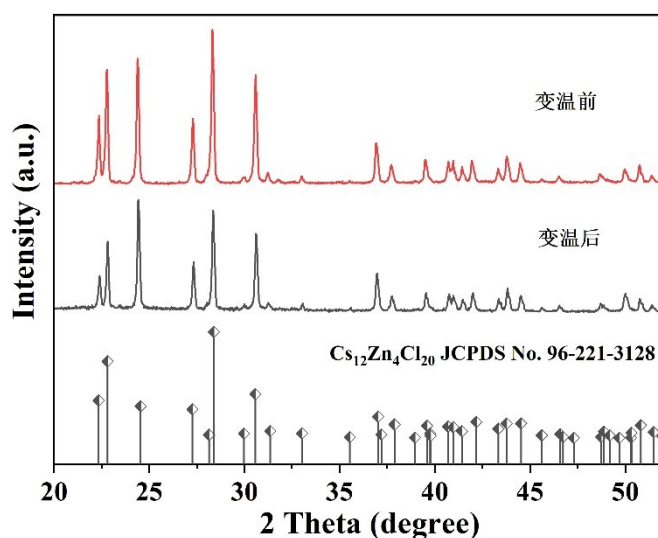


图 2-5 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 粉末在不同温度下经历三次热循环后的 XRD 图谱对比。

Figure 2-5 Comparison of XRD patterns of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ powder after three thermal cycles at different temperatures.

2.3.4 Mn^{2+} 掺杂量对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料结构及光学性能的影响

为探讨离子掺杂量对材料结构及光学性能的影响，本文改变 Mn^{2+} 掺杂量，进一步优化材料的合成条件，以期获得结构规整、光学性能优异的无铅钙钛矿材料。图 2-6 所示的是不同 Mn^{2+} 掺杂量（从 0 到 4 mmol）下所得样品在波长为 360 nm 紫光激发下的荧光发射图谱和荧光衰减曲线图谱。如图 2-6（a）所示，在未掺杂 Mn^{2+} 时，样品在波长为 360 nm 紫外光激发下不发光。随着 Mn^{2+} 的加入，样品开始出现主峰位于 522 nm 处的绿光发光峰，且随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加，PL 相对强度逐渐增强；当 Mn^{2+} 掺杂量达到 2 mmol 时，PL 相对强度达到

最高, 随着 Mn^{2+} 掺杂量的继续增加, PL 相对强度却开始降低。这是因为材料的发光强度是所有发光中心共同作用的结果, 随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加, 体系中 Mn^{2+} 数量也在增加, 发光中心也越来越多, 所以刚开始荧光强度会逐渐增加。而随着 Mn^{2+} 越来越多, 导致 Mn^{2+} 之间的距离变短, 同时, 遇到导致猝灭的缺陷中心的概率也会增大, 从而引起了明显的浓度猝灭现象, 导致荧光相对发射强度降低^[122,123]。图 2-6 (b) 为不同 Mn^{2+} 掺杂量下样品的荧光时间衰减曲线, 满足单指数函数拟合方程, 通过计算, 得到 Mn^{2+} 掺杂量为 1.0 mmol、1.5 mmol、2.5 mmol、3.0 mmol 和 4.0 mmol 下所的样品的荧光寿命分别为 3.43 ms、3.50 ms、3.34 ms、3.17 ms 和 2.86 ms, 掺杂 2 mmol Mn^{2+} 的样品的荧光寿命为 3.40 ms, 可以看出所有样品的寿命都为毫秒级, 随着掺杂量的增加, 荧光寿命总体呈现减少的趋势, 根据已有的研究报道表明, 随着 Mn^{2+} 的浓度增加时, 浓度猝灭效应也会发生。发光中心之间的距离变小, 发生能量转移的概率也就会增加, 激发能量在发光中心之间传递时以非辐射跃迁的形式传递, 同时还有可能遇到导致猝灭的缺陷中心, 进一步增加了非辐射过程, 从而导致了荧光寿命的减少^[105]。

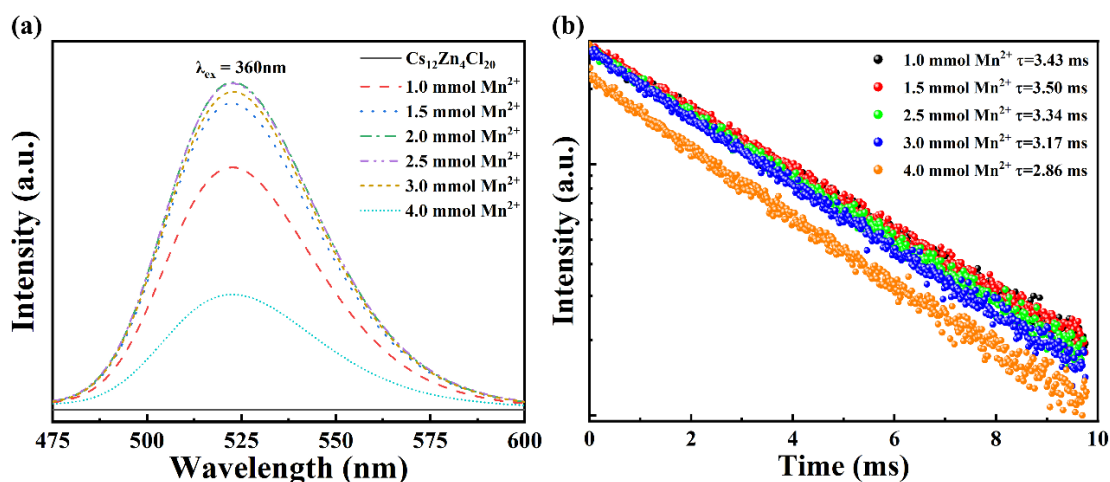


图 2-6 不同 Mn^{2+} 掺杂浓度下所得到的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料在 360 nm 激发下得到的 (a) 发射光谱图和 (b) 荧光寿命衰减曲线。

Figure 2-6 (a) Emission spectra and (b) fluorescence decay curves of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ perovskite materials at 360 nm excitation with different Mn^{2+} ion doping concentration.

图 2-7 所示的是不同 Mn^{2+} 掺杂量、室温下反应 2 h 所得的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的 XRD 衍射图。从衍射图谱中可以看出, 样品的 XRD 衍射峰与四方晶系的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 标准 XRD 图谱 (JCPDS No. 96-221-3128) 的衍射峰完全匹配, 并未出现其它的杂质峰。通过图 2-7 中右侧的 XRD 局部放大图可以

发现, 随着 Mn^{2+} 掺杂量从 1 mmol 增加到 3 mmol 时, 衍射峰向小角度发生轻微的偏移, 这代表随着掺杂量的增加引起了晶格的膨胀, 这是晶格中半径较大的 Mn^{2+} (0.066 nm) 渐渐取代了半径较小的 Zn^{2+} (0.060 nm) 导致的结果^[105]。同时, 本文通过电感耦合等离子质谱仪 (ICP) 计算出了不同掺杂浓度下 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 的实际原子比, 如表 2-4 所示, 结果显示, 荧光效果最佳的样品组成为 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 。

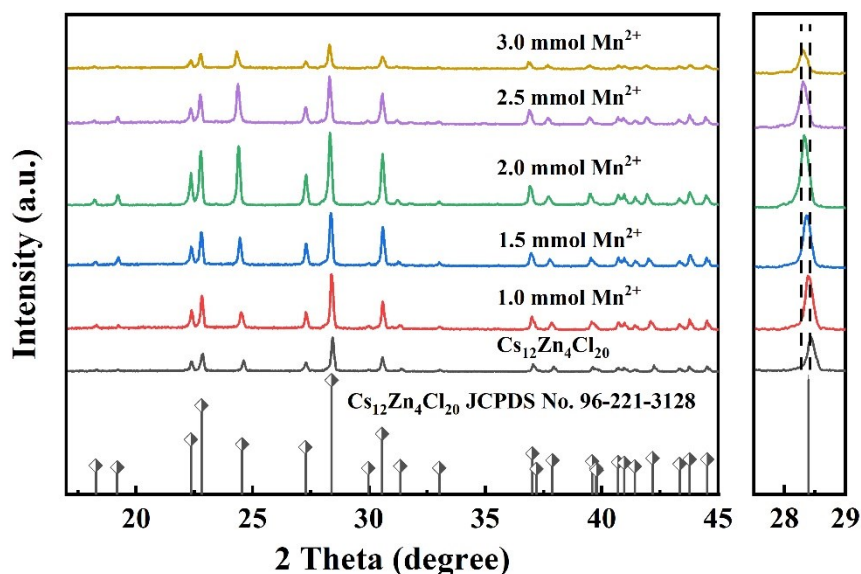


图 2-7 不同 Mn^{2+} 掺杂浓度下所得到的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料的 XRD 图谱。

Figure 2-7 XRD patterns of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ perovskite materials with different Mn^{2+} ion doping concentration.

表 2-4 不同掺杂浓度的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ ICP 结果

Table 2-4 The ICP results of different doping concentration for $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$

Mn/Zn 投料摩尔比	实际 Zn 浓度 (mg/L)	实际 Mn 浓度 (mg/L)	实际 Mn/Zn 原子比
1.0 : 1	1.037	0.181	0.7: 3.1
1.5 : 1	0.794	0.178	0.8: 3.2
2.0 : 1	0.934	0.228	0.9: 3.1
2.5 : 1	0.689	0.261	1.2: 2.8
3.0 : 1	0.583	0.269	1.4: 2.6
4.0 : 1	0.499	0.648	2.4: 1.6

2.3.5 反应时间对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_x\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料形貌和光学性能的影响

为了研究反应时间对产物 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_x\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料形貌结构以及光学性能的影响，分别观察了 Mn^{2+} 掺杂量为 2 mmol 时反应 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、3 h 以及 4 h 后所得样品的形貌变化图（SEM 图），如下图 2-8 所示。

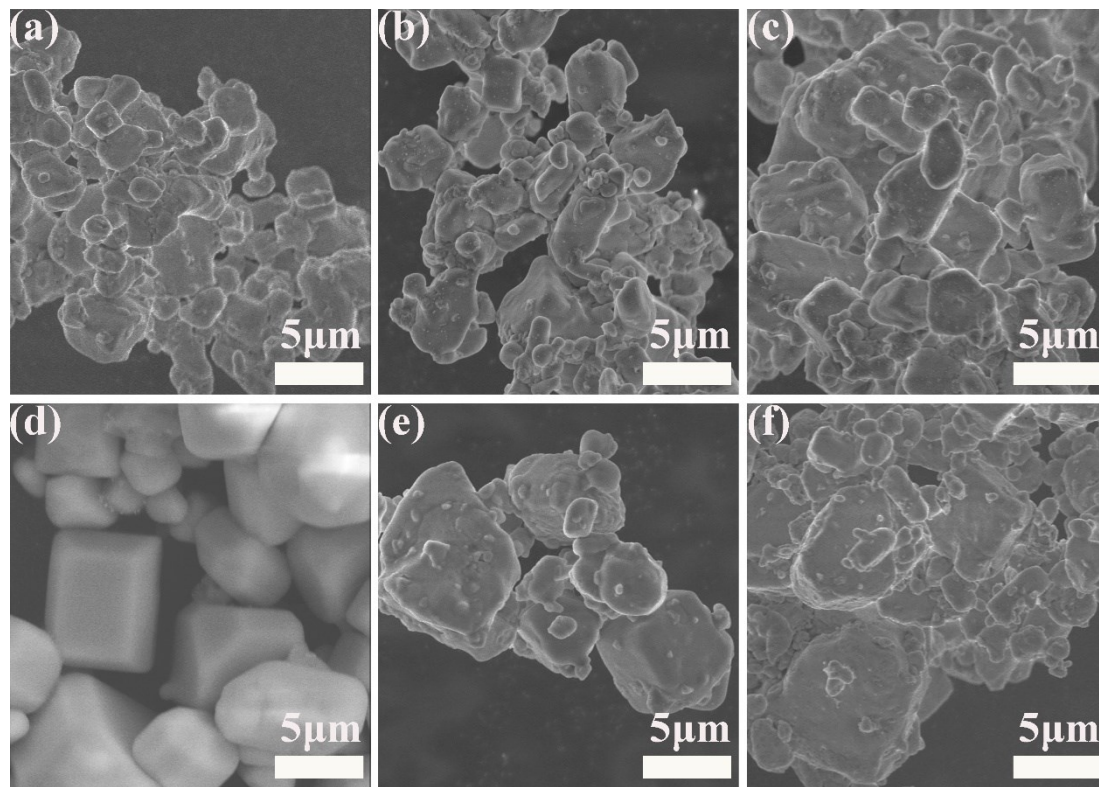


图 2-8 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_x\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 样品在不同反应时间下的 SEM 照片。(a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 1.5 h; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h。

Figure 2-8 SEM images of $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_x\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ samples at different reaction time. (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 1.5 h; (d) 2 h; (e) 3 h; (f) 4 h.

从扫描电镜图中可以看出，刚开始反应 0.5 ~ 1 h 时，样品主要为大量的结晶度较差的形貌不规则的小颗粒聚集而成（如图 2-8（a）和图 2-8（b））。随着反应时间增加到 1.5 h，样品形貌逐渐趋于规则，开始出现规则的块状结构（图 2-8（c））。直至反应时间增加到 2 h 时（图 2-8（d）），样品的轮廓已经完全形成，样品呈现规则的块状结构。当反应时间超过 2 h 后，部分样品开始出现熔融团聚，块状结构逐渐团聚成毫无规则的大颗粒结构（图 2-8（e）和图 2-8（f））。原因可能为反应时间较短时，反应物还未来得及全部参与反应，从而形成不规则的颗粒物；当反应时间延长后，参与反应的反应物逐渐增多，不规则颗粒物在反应过程中逐渐聚集成更加规整的块状结构；而再继续延长反应后，

更多的反应物尤其是 Mn^{2+} 参与反应进入晶体晶格中，因离子半径差异使得晶体可能发生膨胀，从而出现块状结构逐渐坍塌团聚，出现毫无规则的大颗粒结构 [124,125]。

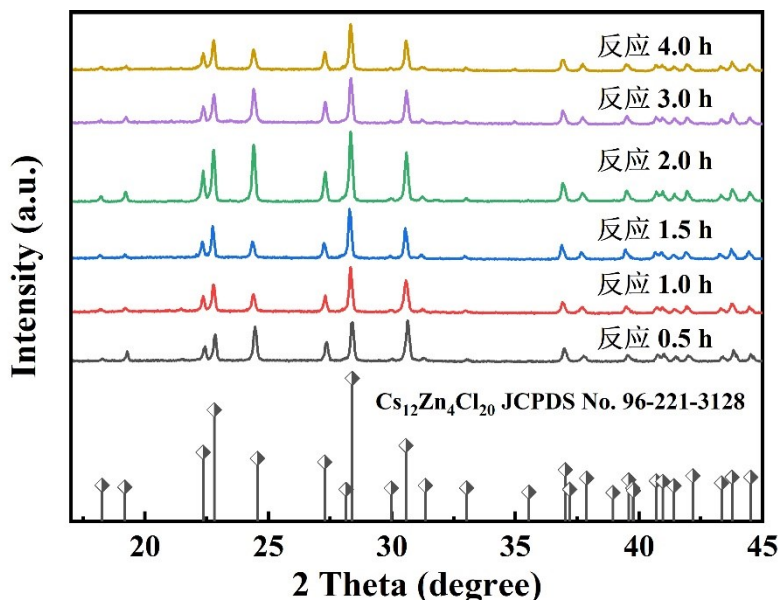


图 2-9 不同反应时间下所的样品的 XRD 衍射图谱。

Figure 2-9 XRD patterns of the samples at different reaction time.

为了更好的分析不同反应时间下样品的结构，本文对其 XRD 衍射峰进行分析，结果如图 2-9 所示。通过分析可知，随着反应时间的延长，衍射角逐渐向小角度偏移，这一结果正好与上文 SEM 图谱分析相符合，随着反应时间逐渐增加，越来越多的离子半径较大的 Mn^{2+} 会逐渐取代晶格中离子半径较小的 Zn^{2+} ，晶格间距会增大，即衍射峰会向小角度偏移。这一结果也表明了在本文合成的样品中， Mn^{2+} 进入到了 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_4\text{Cl}_{20}$ 的晶格中取代了 Zn^{2+} 的位置。

图 2-10 是不同反应时间下所得样品的荧光光谱图。从图谱分析可知，在波长为 360 nm 紫外光激发下，随着反应时间的增加，荧光相对强度逐渐增加，当反应时间为 2 h 时荧光相对强度达到最高，随后随着反应时间的延长，荧光相对强度反而降低。因此可以得出最佳反应时间为 2 h。结合不同反应时间下 XRD 与 SEM 的结果分析可知，随着反应时间的延长，越来越多的 Mn^{2+} 进入到基质材料中，同时晶体开始生长，形貌趋于规则，荧光强度也逐渐增强，但是一旦反应时间过长，过多的 Mn^{2+} 掺杂会导致浓度猝灭，样品的形貌也开始变的不规则起来，最终导致荧光强度的下降。

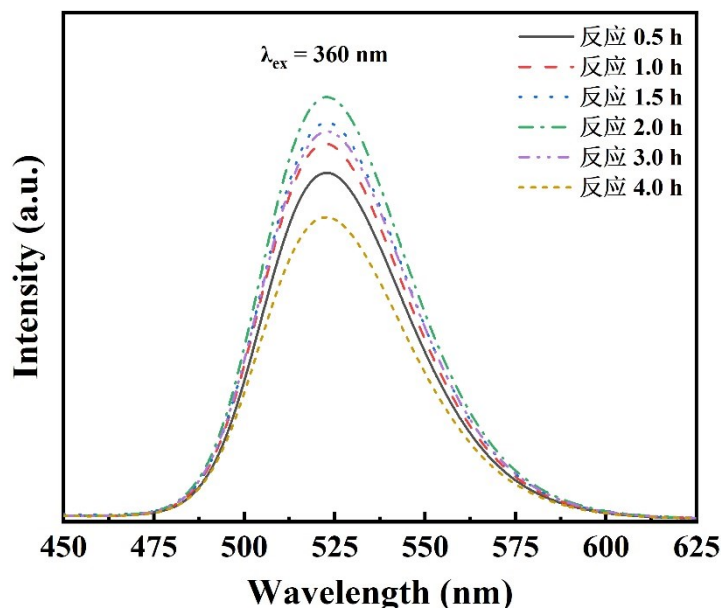


图 2-10 不同反应时间下所得样品的发射图谱。

Figure 2-10 Emission spectra of the samples at different reaction time.

2.3.6 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料的 LEDs 器件分析

为了进一步探索该荧光材料在固态照明中的实际应用，将得到的绿光 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 粉末用作绿光光源以组装绿光 LED 和暖白光 LED (WLED) 器件，所得绿光 LED 及 WLED 器件光谱如图 2-11 所示。观察绿光 LED 器件发射光谱 (图 2-11 (a)) 紫色的发射峰来自紫外 LED (UV-LED) 芯片，发射峰主峰约位于 375 nm 处；绿色的发射峰来自 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 粉末，发射峰主峰位于 522 nm 处，其中的插图显示的是组装的绿光 LED 在 30 mA 电流激发下的发光照片，可以看出，组装的绿光 LED 器件能够发出明亮的绿光。并且对于所得绿色 LED 进行色坐标计算，其 CIE 坐标为 (0.208, 0.683)，为色纯度较高的绿光，如图 2-11 (b) 所示。与此同时，本文将 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 绿光荧光粉与市售的商用的蓝光和红光荧光粉混合均匀，组装 UV-LED 芯片激发的 WLED 器件，发射图谱如图 2-11 (c) 所示，通过不断调整 R/G/B 的三种颜色组成比例，本文成功地组装出了明亮的 WLED 器件，30 mA 电流激发下的发光照片如图 2-11 (c) 中的插图所示。发射图谱中包括 4 个发射峰：位于约 375 nm 处的紫外 LED 芯片的紫光发射峰，位于 450 nm 处的铝酸盐蓝色发光粉末的蓝光发射峰，位于 522 nm 处的 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 荧光粉的绿光发射峰，位于 625 nm 处的氮化物荧光粉末的红光发射峰，如图 2-11 (d) 所示，最终得到 WLED 器件

的 CIE 坐标为 (0.374, 0.289)，色温为 3245 K。结果表明， $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料能够用于绿光 LED 器件和白光 LED 器件。

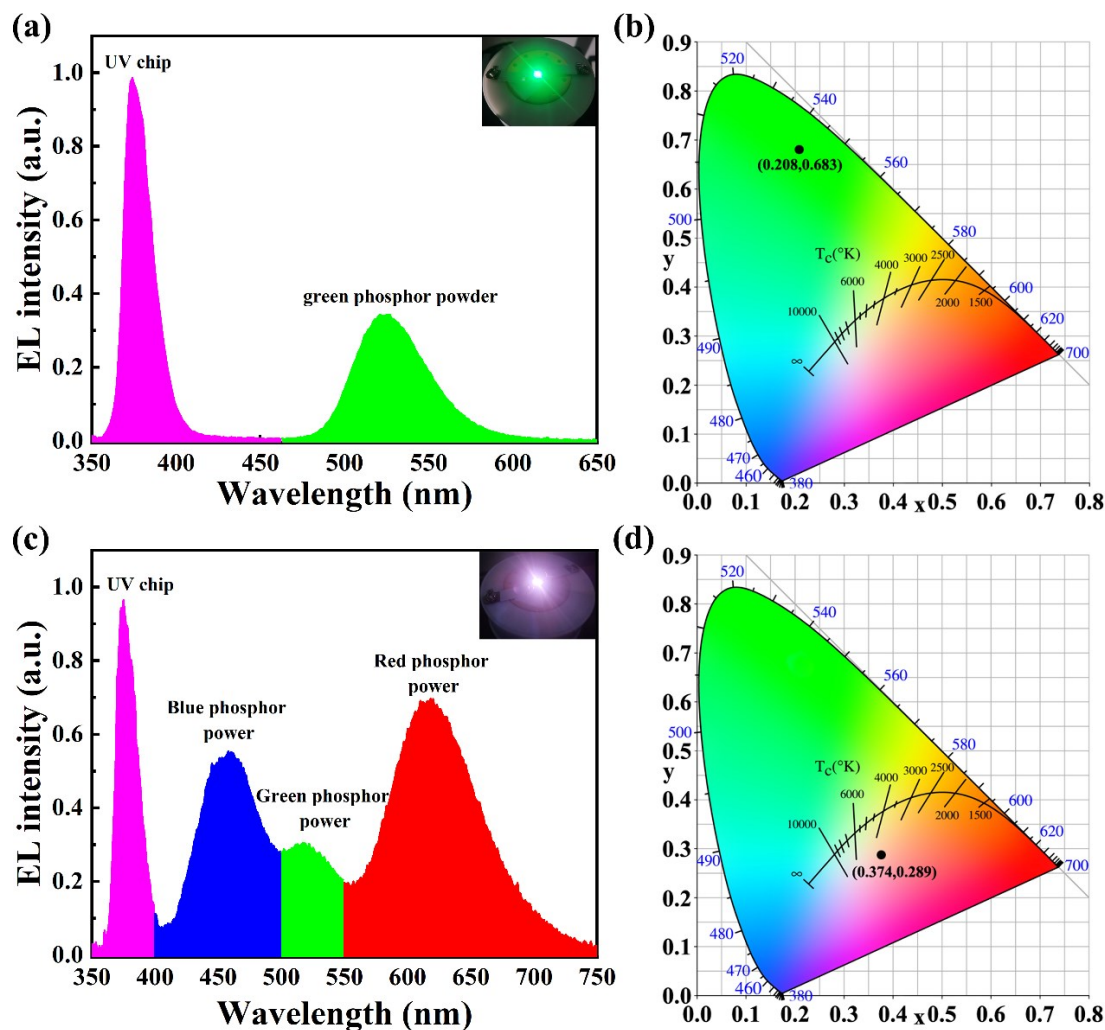


图 2-11 利用 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿制备的绿光 LED 和 WLED 的性能表征。(a, c) 分别是绿色 LED 和 WLED 在 30 mA 电流下的绿色和白色发光光谱。(b, d) 分别是绿光 LED 和 WLED 的 CIE 1931 色坐标。插图是绿光 LED 和 WLED 在 30 mA 电流下工作的照片。

Figure 2-11 Performance of the fabricated green-LED and WLED using $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ perovskite. (a, c) are green and white emission spectra at the current of 30 mA, respectively. (b, d) are color coordinate in the CIE 1931 diagrams of green-LED and WLED, respectively. The insets are photographs of working green-LED and WLED at 30 mA current, respectively.

2.4 本章小结

在本章节研究中，采用操作简单、适于实验室的共沉淀合成法成功的合成了 LEDs 用的明亮的绿光 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料。研究结果如下：

(1) 该 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料可以被波长为 360 nm 的紫外光激发，得到主发射峰位于 522 nm 的绿光材料。

(2) 本文系统地研究了 Mn^{2+} 掺杂量及反应时间对 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料形貌结构以及光学性能的影响, 发现当 Mn^{2+} 掺杂量为 2 mmol、反应时间为 2 h 时所制备的样品为 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$, 荧光性能最佳, 量子效率高达 83.1%, 荧光衰减寿命为 3.40 ms。

(3) 在持续升温的情况下, $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 无铅钙钛矿材料具有良好的热稳定性, 130 °C 时的相对 PL 强度仍保持在 30 °C 时的 60% 左右。

(4) 所得 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{3.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cl}_{20}$ 绿光无铅钙钛矿材料与紫外光 LED 芯片匹配很好, 能够组装出相应的绿光 LED 和暖白光 LED 器件。

第 3 章 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的制备及其光电性能研究

3.1 引言

近些年来，全无机无铅零维卤化物钙钛矿因其独特的光学性能受到了广大研究人员的关注，包括大的斯托克斯位移及高量子产率等优点，且不含有毒铅元素也使得其受到越来越多的关注^[126]。

Cs_2ZnCl_4 钙钛矿是一种易于合成、化学稳定性好且带隙较大的全无机 0D 金属卤化物钙钛矿材料，具有不连接的 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 四面体，其被 Cs^+ 阳离子隔开，是研究四面体配位环境中各种离子发射特性的优良基质，也因此近些年得到了研究人员的关注^[127,128]。Su 等人通过 Sb^{3+} 掺杂到 Cs_2ZnCl_4 实现了位于 745 nm 处的宽带近红外发射峰，该材料具有良好的化学稳定性和热稳定性，并且制备了基于 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Sb}^{3+}$ 钙钛矿材料的近红外 LED 器件应用于夜视方面^[129]。Liu 等人将 Te^{4+} 引入 Cs_2ZnCl_4 基质中实现了宽带黄光发射，表现出良好的环境稳定性，并且将 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Te}^{4+}$ 钙钛矿粉末与蓝光 LED 芯片组合制备出了 WLED 器件，CIE 色坐标为 (0.342, 0.354)，相关色温为 5116 K^[130]。Zhao 等人合成了 Bi^{3+} 掺杂的 Cs_2ZnCl_4 钙钛矿材料，在 445 nm 处具有高效的蓝光发射，并且水诱导生成的保护层使得其具有更好的水稳定性，能够应用于在蓝光 LEDs 器件^[131]。由此看出，无铅 Cs_2ZnCl_4 钙钛矿材料是研究离子掺杂的良好基质，在 LEDs 器件方面有着很大的潜力。

离子掺杂是调控金属卤化物材料光电性能的一种有效手段，其中稀土离子由于具有特殊的原子结构在发光领域取得了巨大的发展。首先，稀土元素的最外层和次外层的电子结构类似，一般电子得失易发生在 6s、5d 和 4f 亚层上形成三价离子。但是三价稀土离子的 4f 电子层却没有充满电子，而 4f 层电子又被充满电子的 5s、5d 层电子屏蔽，因此外界的晶体场对稀土离子的谱线位置影响较小，这也导致了 4f 电子在该电子层跃迁时会产生大量的荧光光谱。其中 Eu^{3+} 具有位于 595 nm 到 650 nm 的红色发射谱线，容易被紫外或者蓝光激发，是一种理想的红光激活剂^[132,133]。

在本章工作中，同样使用共沉淀法制备了稀土离子 Eu^{3+} 掺杂的 Cs_2ZnCl_4 无铅钙钛矿材料，研究了 Eu^{3+} 掺杂量及反应时间对样品形貌结构及光学性能的影响，系统研究了 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的物相组成及光学性能，并分析了 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿的发光机理。最后，基于此材料组装出了 UV-LED 芯片激发的红光 LED 器件，并研究器件的光电性能。

3.2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的合成

3.2.1 实验药品与仪器设备

本章中所涉及的主要实验药品见表 3-1，其中所有的药品在使用前都没有进行任何其它处理。

本章中实验所需要用到的主要仪器设备与第二章过程中所用仪器设备基本相同，见表 2-2。所不同的是本章中组装 LED 器件所使用的芯片激发波长为 270 nm。

表 3-1 实验用原料表

Table 3-1 Raw materials used in experiment

原料	规格	生产厂家
氯化铯	99.9%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化锌	98%	上海泰坦科技股份有限公司
氯化铕六水合物	99%	上海泰坦科技股份有限公司
浓盐酸	37%	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司

3.2.2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的制备

本章中的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 粉末制备方法采用的是共沉淀法制备，通常情况下，称取 2.5 mmol 即 0.3408 g 氯化锌 (ZnCl_2)、(0-7) mmol 即 (0 ~ 2.5649 g) 氯化铕六水合物 ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加入到 20 mL 的螺纹口玻璃瓶中并放入磁子，加入 10 mL 浓盐酸在 80℃水浴锅中搅拌溶解至澄清透明，之后加入 7.5 mmol 即 1.2627 g 氯化铯 (CsCl) 于其中，盖上瓶盖拧紧，继续 80 °C 下搅拌 2

h, 之后取出在室温下继续搅拌 0.5 h, 将得到的沉淀离心分离, 用无水乙醇洗涤三次以去除未反应的杂质, 最后放置于烘箱中 60 °C 干燥 12 h, 产物干燥密封保存。

3.2.3 基于 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的红光 LED 组装

将 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 红光粉末和硅树脂胶按 1:5 的质量比搅拌混合均匀, 然后将混合物涂覆在激发波长为 270 nm 的紫外芯片上约 1 mm 厚, 之后, 在 60 °C 条件下干燥 2 小时进行固化得到红光 LED。

3.2.4 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的结构与性能表征

样品的结构表征和性能研究所用到的仪器设备与第二章基本相同。具体细节可见 2.2.4。

3.3 结果与讨论

3.3.1 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的晶体结构与物相分析

本文采用共沉淀方法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 Cs_2ZnCl_4 无铅钙钛矿材料。样品的物相及形貌分析见图 3-1。图 3-1 (a) 为所得荧光粉的 X 射线衍射图谱, 从图谱中分析可知, Eu^{3+} 掺杂 Cs_2ZnCl_4 样品所得的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 样品衍射峰与 Cs_2ZnCl_4 晶体标准卡片 (JCPDS No. 01-070-1965) 衍射峰完全对应, 没有出现多余的杂质峰, 表明 Eu^{3+} 的掺入没有改变 Cs_2ZnCl_4 的晶体结构。从图中可以看出, 其主要衍射峰分别对应 Cs_2ZnCl_4 晶体的 (211)、(002)、(230) 等晶面。根据布拉格方程 (见式 2-1) 计算出了 (211)、(002) 和 (230) 3 个晶面在掺杂 Eu^{3+} 前后的晶格间距, 计算结果见表 3-2。分析表 3-2 计算结果发现, $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 样品的三个衍射角均向小角度偏移, 这表明晶体的晶格间距 d 变大。从文献上得知, Eu^{3+} 半径为 0.095 nm, 而 Zn^{2+} 半径为 0.060 nm, Cs^+ 的离子半径为 0.174 nm。结合 Eu^{3+} 掺杂后晶格间距增大的趋势, 很有可能发生了 Eu^{3+} 取代了 Zn^{2+} 位置, 根据离子半径大小及电荷守恒定律, 合理推测可能 2 个 Eu^{3+} 取代 3 个 Zn^{2+} 进入 Cs_2ZnCl_4 晶格结构中^[129,134]。为了进一步验证 Eu^{3+} 的存在, 对样品进行了 SEM 能量色散 X 射线光谱学 mapping (EDS mapping) 分析, 结

果如图 3-1 (c) 到 3-1 (f) 所示, 从图中可以看出 Cs、Zn、Eu、Cl 四种元素均匀的分布在样品中, 并且掺杂进去的 Eu^{3+} 没有出现聚集的情况。同时, 本文对掺杂量为 5 mmol、反应时间为 2 h 下的样品进行电感耦合等离子体 (ICP) 计算出锌和铕的原子数比为 0.9791: 0.0209, 即 Eu^{3+} 的掺杂量为 2.1%。本文对合成的样品综合以上的 SEM、XRD、EDS 分析以及晶格间距的计算结果, 可以得出 Eu^{3+} 成功的掺杂到了 Cs_2ZnCl_4 晶体中。

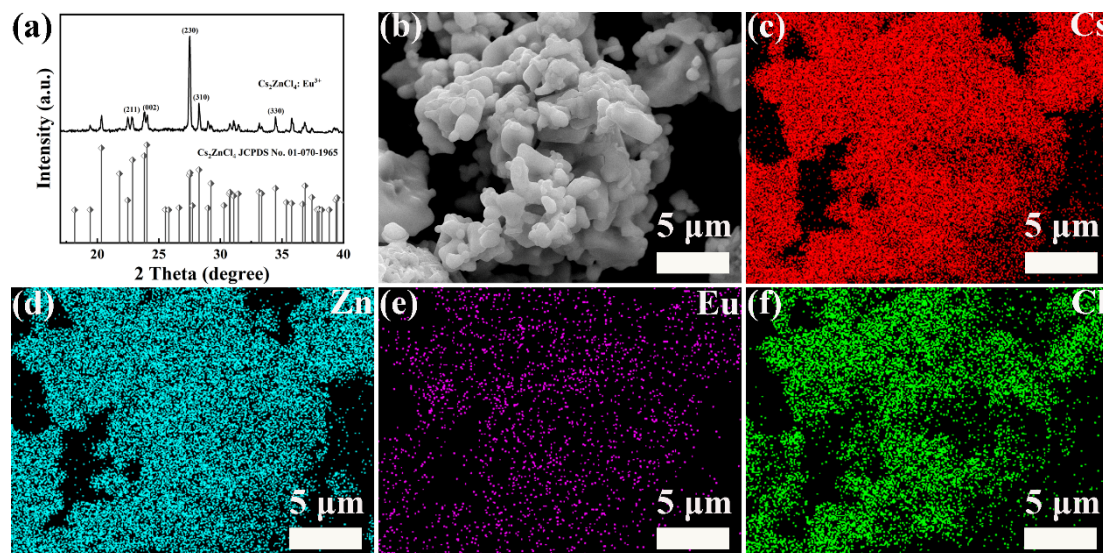


图 3-1 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料的 (a) XRD 衍射图谱; (b) SEM 图像; (c-f) 元素分布图, 其中分别是 (c) Cs 元素; (d) Zn 元素; (e) Eu 元素; (f) Cl 元素。

Figure 3-1 (a) XRD pattern; (b) SEM image; (c-f) element mapping of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ perovskite material. respective (c) Cs element; (d) Zn element; (e) Eu element; (f) Cl element.

表 3-2 主要晶面的晶格间距计算

Table 3-2 Calculation of lattice spacing of major crystal planes

晶面	(211)	(002)	(230)
2θ (最佳样品) ($^\circ$)	22.80	23.84	27.50
2θ (标准卡片) ($^\circ$)	22.87	24.03	27.54
d (最佳样品) (nm)	0.3898	0.3730	0.3242
d (标准卡片) (nm)	0.3886	0.3701	0.3237

3.3.2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的光学性能分析

图 3-2 是 Eu^{3+} 掺杂浓度为 5 mmol 时反应 2 h 后所得到的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料的激发和发射光谱图, 所得粉末样品在深紫外灯照射下发射出红光。从

图 3-2 (a) 的激发光谱图可以看出, 激发光谱中主要有六个激发光峰, 波长分别位于 274 nm、361 nm、379 nm、393 nm、415 nm 以及 464 nm 处。Feng 等人^[135]、Qiu 等人^[136]以及 Tatte 等人^[137]采用高温固相法和燃烧法合成了 Eu^{3+} 掺杂的各种发光材料, 得到激发峰为 362 nm、376 nm、395 nm、415 nm 和 464 nm 激发光谱图, 他们认为这五个峰分别归属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0$ 到 ${}^5\text{D}_4$ 、 ${}^5\text{G}_3$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 及 ${}^5\text{D}_2$ 的 4f-f 跃迁引起的。通过对比分析实验结果, 本实验所得到的钙钛矿材料中位于 361 nm、379 nm、393 nm、415 nm 以及 464 nm 处的五个峰应归属于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0$ 到 ${}^5\text{D}_4$ 、 ${}^5\text{G}_3$ 、 ${}^5\text{L}_6$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 以及 ${}^5\text{D}_2$ 的电子跃迁引起的。其中位于 274 nm 处的峰归属于 Cs_2ZnCl_4 基质的激发峰, 这在其它 Cs_2ZnCl_4 基质材料中被观察到^[129,138-140]。

图 3-2 (b) 为样品在激发波长为 274 nm 的紫光激发下所得的荧光发射光谱图, 从图中可看出光谱中有明显的四个特征发射峰, 分别位于 596 nm、618 nm、658 nm 和 708 nm 处, 都位于红光范围。结合目前的 Eu^{3+} 掺杂发光材料分析, 596 nm、618 nm、658 nm 和 708 nm 的四个发射峰来源于 ${}^5\text{D}_0$ 到 ${}^7\text{F}_1$ 、 ${}^7\text{F}_2$ 、 ${}^7\text{F}_3$ 、 ${}^7\text{F}_4$ 的电子跃迁^[141-144]。

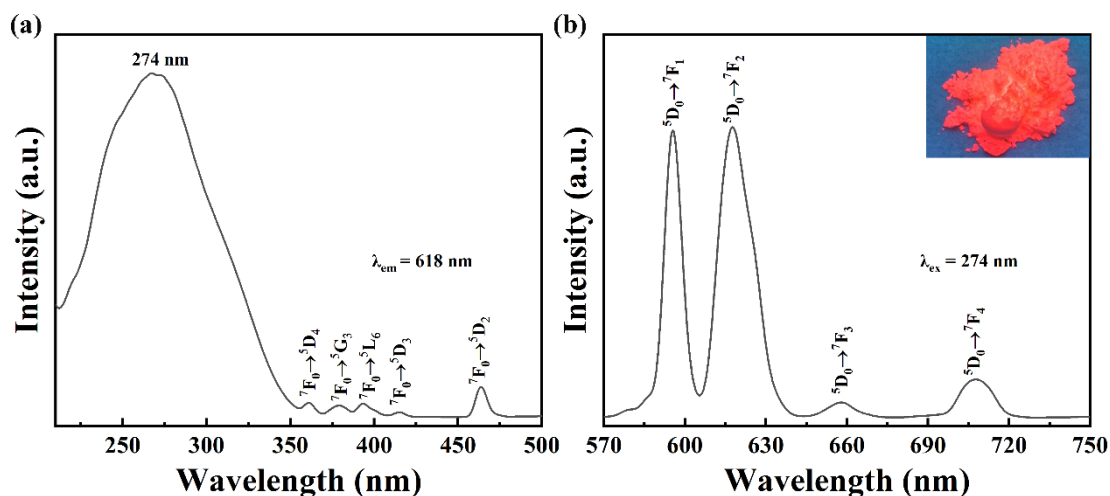


图 3-2 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 (a) 激发图谱; (b) 发射图谱 (插图 of 荧光粉在 254 nm 紫外灯照射下的图片)。

Figure 3-2 (a) Excitation spectrum and (b) emission spectrum of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ sample (The inset is the phosphor under 254 nm UV light).

为了进一步研究材料的光学性能, 在室温下测得 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉末的荧光寿命衰减曲线如下图 3-3 所示, 该曲线满足双指数衰减方程, 通过拟合公式 3-1 对曲线进行拟合, 并根据公式 3-2 进行平均寿命计算:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3-1)$$

$$\tau_{avg} = \frac{A_1 * \tau_1 * \tau_1 + A_2 * \tau_2 * \tau_2}{A_1 * \tau_1 + A_2 * \tau_2} \quad (3-2)$$

其中， A_1 和 A_2 分别表示初始的荧光强度， t 代表时间， τ_1 和 τ_2 为寿命相关常数。计算出其平均寿命为 $5.64 \mu\text{s}$ 。同时，本文还对其量子产率进行了测试，得到其 PLQY 为 4.8%，这在其他文献中也有类似的结果^[145]，较低的量子产率有可能来源于 Cs_2ZnCl_4 基质较高的缺陷密度造成的严重的自吸收效应，晶格振动的弛豫过程以及缺陷态的形成，从而导致了激发态电子在跃迁回基态的过程中被缺陷态捕获，造成了能量的损失^[127,146]。

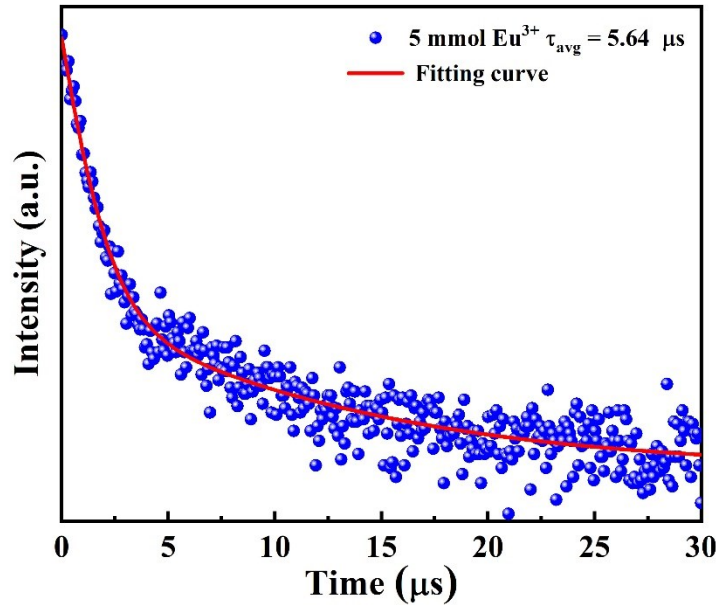


图 3-3 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 粉末的荧光衰减曲线。

Figure 3-3 Fluorescence decay curve of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ powder.

3.3.3 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的热稳定性分析

热稳定性能是发光材料的又一衡量指标。于是本文对 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 材料的热稳定性能进行测试分析，如图 3-4 所示。图 3-4 (a) 为不同温度下样品的荧光发射光谱图。从图谱分析可知，当温度从 30°C 逐渐升高到 150°C ， $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 的荧光相对强度逐渐降低，当温度升高到 130°C 时样品的发光强度仍然保持 30°C 时的 56% 左右（LEDs 器件的工作温度约为 127°C ），光谱出现了轻微的蓝移，这可能是由于晶格的热膨胀以及高温下晶体场强度的降低所致^[134,140,145]。为了更好的评估其热稳定性能，对其进行了三次重复的加热-冷却循

环过程，对其荧光相对强度进行分析，结果如图 3-4 (b) 所示，三次热循环后样品的荧光强度不会发生明显的降低，仍然能够恢复到初始的荧光强度，这说明该材料有着优异的热稳定性能，循环加热冷却过程不会影响其发光性能。除此之外，本文还对经历三次热循环的样品进行了 XRD 测试，结果如图 3-5 所示，样品的衍射峰没有发生变化，也没有其他衍射峰出现，这也代表着物相没有发生改变，仍为原来的物相。

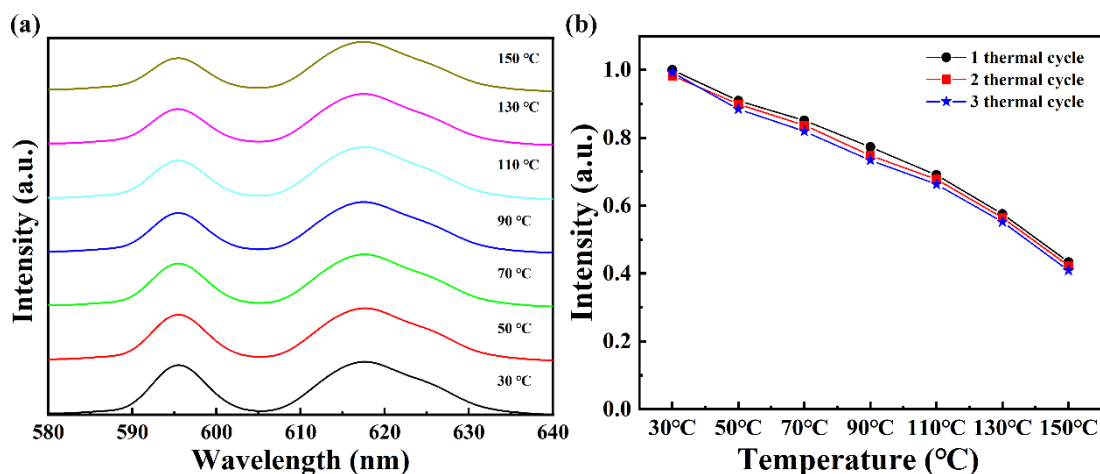


图 3-4 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 粉末 (a) 在 274 nm 光源激发下不同温度时的 PL 光谱和 (b) 经历三次热循环的荧光强度变化率。

Figure 3-4 (a) PL spectra of the sample at different temperatures under 274 nm light, and (b) fluorescence intensity change rate after three thermal cycles of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ powder.

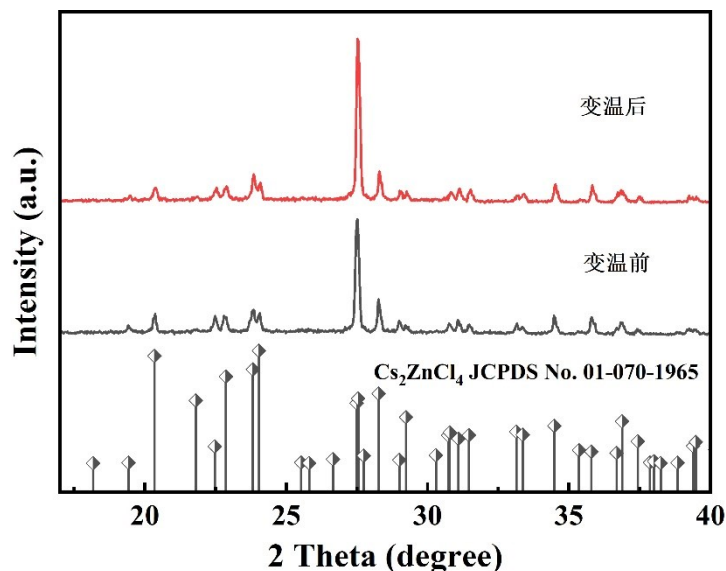


图 3-5 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 粉末在不同温度下经历三次热循环后的 XRD 图谱对比。

Figure 3-5 Comparison of XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ powder after three thermal cycles at different temperatures.

3.3.4 Eu^{3+} 掺杂量对 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料结构和光学性能的影响

本文通过改变 Eu^{3+} 掺杂量优化合成条件，以期获得结构完整、荧光性能良好的无铅钙钛矿材料，所得不同 Eu^{3+} 掺杂量（0-7 mmol）的样品荧光发射光谱图结果如图 3-6（a）所示。通过分析可知，随着 Eu^{3+} 掺杂量增多，所得材料的荧光相对强度逐渐增强；当 Eu^{3+} 掺杂量达到 5 mmol 时，荧光相对强度达到最高；随后继续增加 Eu^{3+} 掺杂量，其荧光相对强度反而降低，表明在超过 5 mmol 的用量之后出现了浓度猝灭效应，相邻发光中心之间的能量传递过程增多，能量出现损失，造成了荧光强度的下降^[147]。

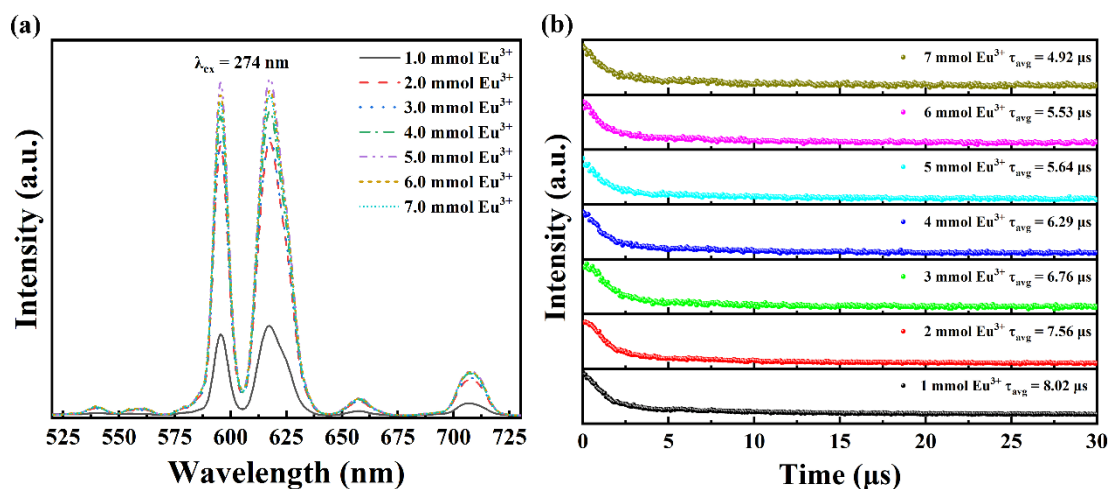


图 3-6 不同 Eu^{3+} 掺杂量下所得到的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料在 274 nm 激发下得到的（a）发射光谱图和（b）荧光寿命衰减曲线图谱。

Figure 3-6 (a) Emission spectra and (b) fluorescence decay curves of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ perovskite materials at 274 nm excitation with different Eu^{3+} ion doping concentration.

图 3-6（b）为不同 Eu^{3+} 掺杂量下样品的荧光时间衰减曲线，曲线满足双指数衰减曲线，从图中可以看出随着 Eu^{3+} 掺杂浓度增加，样品的平均荧光寿命逐渐减小，经过计算得出 Eu^{3+} 掺杂量为 1 mmol、2 mmol、3 mmol、4 mmol、5 mmol、6 mmol 以及 7 mmol 时所得样品的荧光寿命分别为 8.02 μs 、7.56 μs 、6.76 μs 、6.29 μs 、5.64 μs 、5.53 μs 、4.92 μs 。可以看出所有样品的寿命都为微秒级，随着掺杂量的增加，荧光寿命总体呈现减少的趋势。文献调研得知，随着掺杂离子的浓度增加到一定程度时，浓度猝灭效应也会发生，同时伴随着荧光寿命的减少，这与非辐射过程的增加有关^[127,130]。

图 3-7 为不同 Eu^{3+} 掺杂量、反应 2 h 后样品的 XRD 图谱，从图中可以看出， Eu^{3+} 掺杂量的多少并不会改变合成产物的物相组成，所有的样品都能与

Cs_2ZnCl_4 标准卡片 (JCPDS No. 01-070-1965) 相匹配, 证明了当前实验用量下的掺入并没有改变其物相结构, 除此之外, 在衍射峰的局部放大图片中可以看出, 随着 Eu^{3+} 用量的增加, 衍射峰向小角度发生了偏移, 这也与之前的推测结果相一致。同时, 本文通过电感耦合等离子质谱仪 (ICP) 计算出了不同掺杂浓度下 Eu^{3+} 和 Zn^{2+} 的实际原子比, 如表 3-3 所示, 结果显示, 荧光效果最佳的样品的 Eu^{3+} 实际掺杂量为 2.1%。

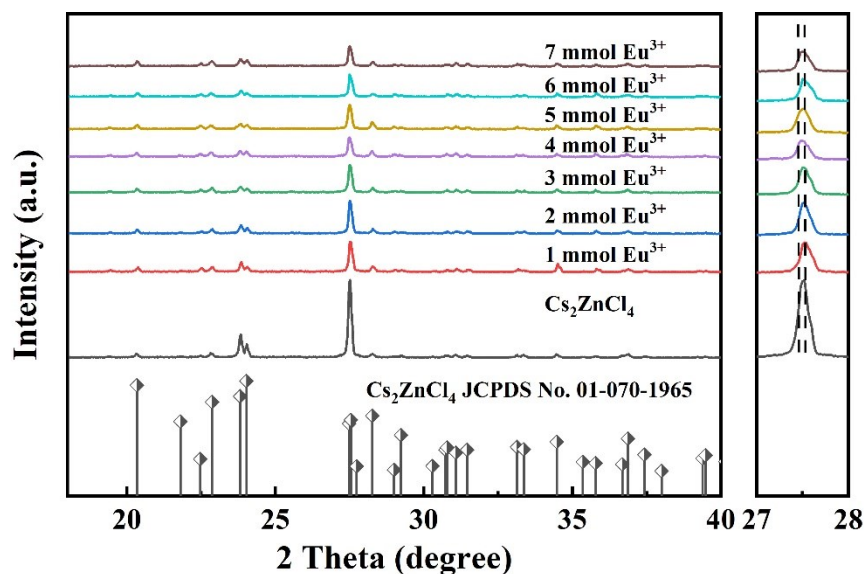


图 3-7 不同 Eu^{3+} 掺杂浓度下所得到的 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料的 XRD 图谱。

Figure 3-7 XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ perovskite materials with different Eu^{3+} ion doping concentration.

表 3-3 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料 ICP 元素分析

Table 3-3 ICP element analysis of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ perovskite materials

Eu/Zn 投料摩尔比	实际 Zn 浓度 (mg/L)	实际 Eu 浓度 (mg/L)	实际 Eu/Zn 原子比
1.0: 1	1.436	0.056	0.0165: 0.9835
2.0: 1	1.354	0.053	0.0166: 0.9834
3.0: 1	1.269	0.052	0.0173: 0.9827
4.0: 1	1.484	0.073	0.0202: 0.9798
5.0: 1	1.373	0.068	0.0209: 0.9791
6.0: 1	1.259	0.064	0.0214: 0.9786
7.0: 1	1.318	0.089	0.0283: 0.9717

3.3.5 反应时间对 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 无铅钙钛矿材料的形貌结构和光学性能的影响

为了探究反应时间对产物 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料形貌结构以及光学性能的影响，本文分别观察了掺杂量为 5 mmol Eu^{3+} 时反应 1 h、1.5 h、2 h、2.5 h 及 3 h 后的样品的形貌变化图，不同反应时间下的 SEM 图片如图 3-8 所示。从扫描电镜图中可以看出，随着反应时间的增加，样品的体积越来越大。如图 3-8 (a) 所示，刚开始反应 1 h 时，这时候大部分晶体处于刚刚生长的阶段，尺寸较小，形貌不规则。随着反应时间的延长，晶体开始慢慢生长变大（图 3-8 (b)）。到了反应两个小时的时候，样品的形貌已经变得圆润起来（图 3-8 (c)）。继续增加反应时间，小球状的颗粒开始慢慢发生聚集成棒状甚至大块状，最后在反应 3 h 时团聚成了尺寸在 5 微米大小的不规则形貌（图 3-8 (d) 到图 3-8 (e)）。

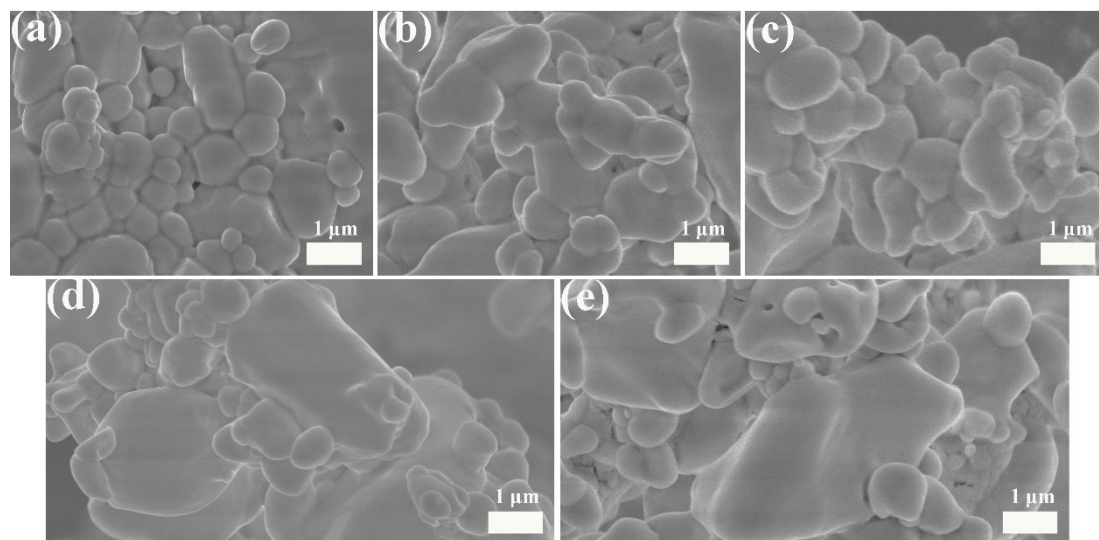


图 3-8 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ 样品在不同反应时间下的 SEM 照片。(a) 1 h; (b) 1.5 h; (c) 2 h; (d) 2.5 h; (e) 3 h。

Figure 3-8 SEM images of $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4: \text{Eu}^{3+}$ samples at different reaction time. (a) 1 h; (b) 1.5 h; (c) 2 h; (d) 2.5 h; (e) 3 h.

除了对形貌进行分析外，本文还对不同反应时间下所得样品进行了 XRD 测试，结果如图 3-9 所示，图中为不同反应时间下所得样品的 XRD 图谱对比，通过分析可知，随着反应时间的延长，衍射角总体向小角度偏移，根据上文分析可知，随着反应时间的逐渐增加，离子半径较大的 Eu^{3+} 会逐渐取代离子半径较小的 Zn^{2+} ，晶格间距会增大，即衍射峰会向小角度偏移。这一结果也表明了合成的样品中， Eu^{3+} 进入到了 Cs_2ZnCl_4 的基质晶格中取代了 Zn^{2+} 的位置。

图 3-10 为不同反应时间下所得样品在激发波长为 274 nm 激发下所得的发射光谱图。仔细观察图谱可知，样品的荧光相对强度随着反应时间的增加逐渐增强，在反应 2 h 的时候达到最强，之后继续增加反应时间，样品的荧光相对强度开始下降。结合不同反应时间下 XRD 与 SEM 的结果分析可知，随着反应时间的延长，越来越多的 Eu^{3+} 进入到基质材料中，同时晶体开始生长，荧光强度也逐渐增强，然而过多延长反应时间会对晶体的生长产生负面影响，不规则形貌的生成及过高 Eu^{3+} 浓度造成的浓度猝灭效应都会降低样品的荧光强度。

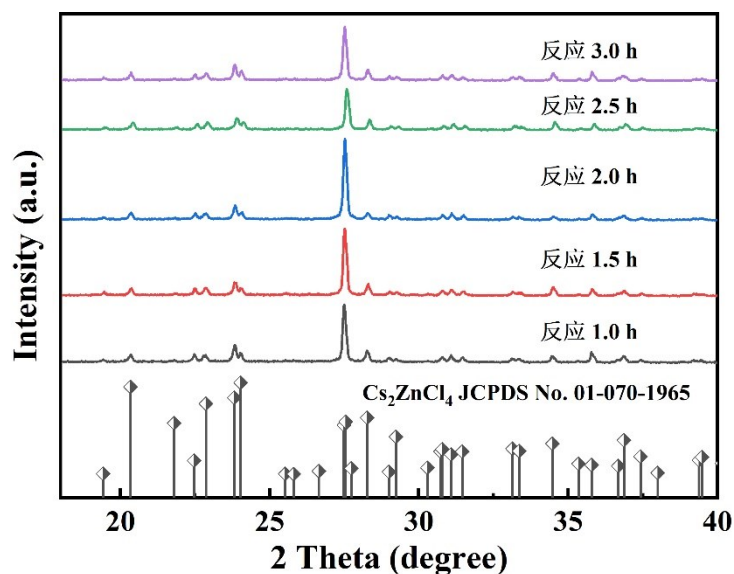


图 3-9 不同反应时间下所得样品的 XRD 衍射图谱。

Figure 3-9 XRD patterns of the samples at different reaction time.

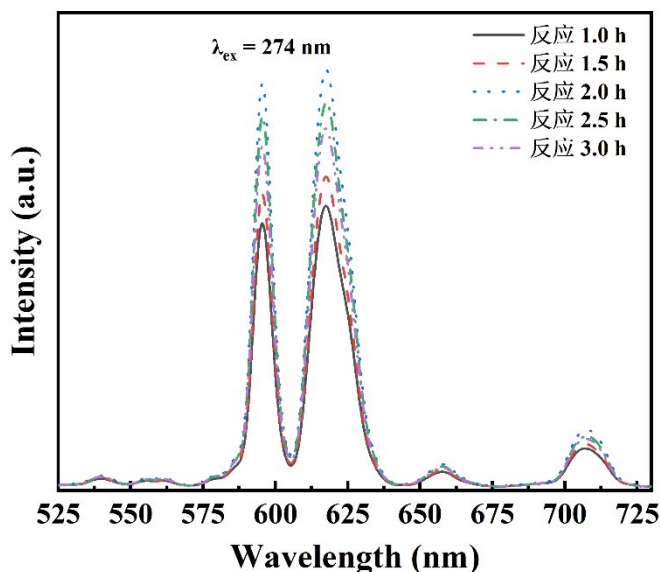


图 3-10 不同反应时间下所得样品的发射图谱。

Figure 3-10 Emission spectra of the samples at different reaction time.

3.3.6 Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺材料的红光 LED 器件分析

为了进一步探索该荧光材料在固态照明中的实际用途，将得到的红光 Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺粉末用作红光发射组分以组装红光 LED 器件。具体封装步骤跟第二章类似，只是本章中使用的紫外芯片激发波长为 270 nm。由于本章中所使用的 ATA-500 型 LED 自动温控光电分析测量系统测试范围只能从 350 nm 开始测试，所以本文通过分别测试单一紫外芯片发射光谱和红光器件的发射光谱来进行对比，从而评估器件的应用性能。图 3-11 (a) 为波长为 270 nm 的紫外芯片的发射光谱图，图 3-11 (b) 为本文最终组装的红光 LED 的发射光谱，其中的插图是红光 LED 器件在 50 mA 电流激发下的发光照片，可以看出，组装的红光 LED 器件在红光区的发光峰半峰宽较窄，可以得到色纯度较高的红光发射，如图 3-11 (c) 所示，器件 CIE 色坐标为 (0.554, 0.341)，色温为 1404 K。结果证明，Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺材料可以应用在红光 LED 器件中。

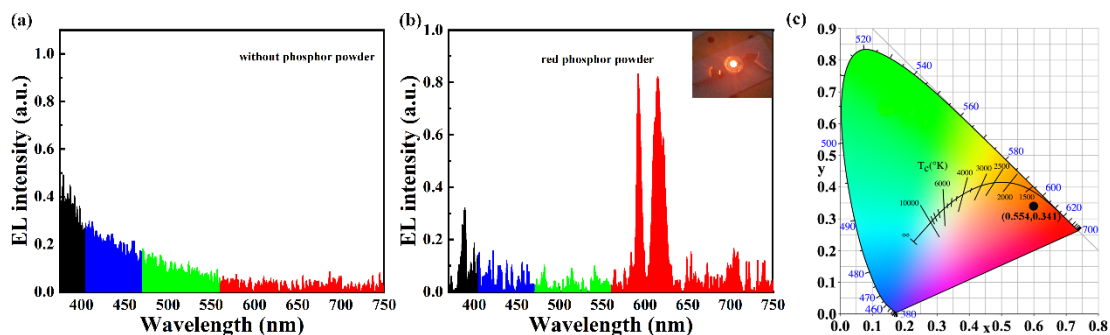


图 3-11 利用 Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺钙钛矿材料制备的红光 LED 性能表征。(a) 270 nm 芯片在 50 mA 电流下工作的发光光谱；(b) 红光 LED 在 50 mA 电流下工作的发光光谱；(c) 红光 LED 的 CIE 色坐标图。插图是红光 LED 在 50 mA 电流下工作的照片。

Figure 3-11 Characterization of red LED made of Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺ perovskite material. (a) emission spectrum of 270 nm chip operating at 50 mA current; (b) emission spectrum of red LED operating at 50 mA current; and (c) CIE color coordinates of red LED. The illustration is a picture of a red LED working at 50 mA current.

3.4 本章小结

(1) 本文通过共沉淀法成功合成了无铅 Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺钙钛矿材料，所得材料在激发波长为 274 nm 的紫外光激发下可以发出红光，最佳的发射峰位于 596 nm 和 618 nm 处。

(2) 得到的红光 Cs₂ZnCl₄: Eu³⁺钙钛矿材料平均尺寸在微米级，通过对实验参数的调控，确定了 Eu³⁺最佳掺杂量为 5 mmol，最佳反应时间为 2 小时，所

得最佳红光材料的量子效率为 4.8%，荧光衰减寿命为 5.64 μs 。

(3) 合成的红光 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4:\text{Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料具有良好的热稳定性，其在加热到 130 $^{\circ}\text{C}$ 之后荧光相对强度仍能维持在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下的 56% 左右，热稳定性良好。

(4) 本文基于最佳红光样品组装出了 CIE 色坐标为 (0.554, 0.341)，色温为 1404 K 的红光 LED 器件，拓展了红光 LED 器件的范围。

第 4 章 总结与展望

4.1 全文总结

无铅类金属卤化物钙钛矿材料具有缺陷容忍度高、良好的稳定性、低成本以及环境友好型等优点在发光材料领域有着巨大的潜力。本论文针对当前铅基钙钛矿中热稳定性能差、铅元素毒性较大及大多钙钛矿发光材料为蓝光芯片激发这几个关键问题，本文采用绿色环保无污染的合成方法，合成 $\text{Cs}_x\text{Zn}_y\text{Cl}_{x+2y}$ 型无铅钙钛矿材料，通过过渡金属及稀土金属离子掺杂分别制备出了绿光和红光发光材料，并系统地研究了这两种发光材料的形貌结构、光学性能、热稳定性以及在光电性能方面的应用，所取得的研究成果如下：

（1）采用绿色环保且成本低廉的室温共沉淀法制备出了块状结构的低维 $\text{Cs}_{12}\text{Zn}_{4x}\text{Mn}_{4(1-x)}\text{Cl}_{20}$ 钙钛矿材料。该材料能够在紫外光（360 nm）和蓝光（450 nm）激发下得到位于 522 nm 的绿光发射峰。研究发现，随着反应时间的延长，小晶体颗粒会逐渐生长变大，最佳合成条件下生长为平均尺寸为 5 微米的块状晶体。本文还研究了 Mn^{2+} 掺杂量对于钙钛矿材料晶体结构以及光学性能的影响，结果证明， Mn^{2+} 的掺入并不会改变晶体结构，样品仍然保持四方晶系的结构；并且当 Mn^{2+} 的用量为 2 mmol、反应时间为 2 h 时，所得到的钙钛矿材料的绿光性能最佳，荧光量子产率达到 83.1%，荧光衰减寿命为 3.40 ms；除此之外，所制备的发光材料在加热到 130 °C 时荧光相对强度仍能达到 30 °C 下的 60% 左右，且重复三次热循环后样品荧光相对强度与初始循环时几乎一致，具有良好的热稳定性。基于此材料为绿光光源，本文组装出了 UV-LED 芯片激发的绿光 LED 器件以及暖白光 LED 器件，为后续的实际应用奠定了基础。

（2）同样利用共沉淀法制备了零维结构的红光 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4\text{:Eu}^{3+}$ 钙钛矿材料。该材料能够在紫外光（274 nm）激发下得到发射主峰位于 596 nm 和 618 nm 的红光。通过对样品的 SEM 图片分析发现，随着反应时间的延长，刚开始形成的小颗粒会慢慢生长成规则的圆球状，过多的反应时间会导致颗粒的团聚。本文通过对样品进行物相结构和组成元素的分析发现 Eu^{3+} 成功掺入并且没有改变晶体的结构。通过调节 Eu^{3+} 的掺杂量及反应时间，得出 Eu^{3+} 在掺杂量为

5 mmol、反应时间为 2 h 时样品的荧光性能达到最佳，荧光量子产率为 4.8%，荧光衰减寿命为 5.64 μs 。在热稳定性测试发现该红光样品有着优异的热稳定性，加热到 130 $^{\circ}\text{C}$ 时荧光相对强度仍能达到 30 $^{\circ}\text{C}$ 下荧光相对强度的 56% 左右，且重复三次热循环后样品荧光相对强度与初始循环时几乎一致。最后，基于该红光材料组装出了紫外光激发的红光 LED 器件，拓展了红光 LED 器件的研究范围。

4.2 展望

具有无毒且稳定性高的全无机无铅钙钛矿由于元素和结构多样性吸引了广大研究人员的注意，各种各样的无铅类钙钛矿也相继被报道。本文也通过环境友好型的合成方法制备出了两种光学性能良好并且热稳定性高的无铅类钙钛矿，并且根据其荧光特性制备出了相应的 LEDs 器件，然而，在目前的研究中还有着一些问题需要我们在接下来的研究中去继续完善：

(1) 对于混合荧光粉的 LEDs 器件需要三种不同颜色的荧光粉进行混合发光，直接混合过程中会伴随着各相荧光粉发射光之间的重吸收现象，造成能量的损耗以及 LEDs 器件发光效率的降低，同时各种荧光粉的用量配比也需要严格调控。如果能够继续在材料的基础上进行离子掺杂实现单一材料的白光发射，这对于降低 LEDs 器件的成本以及提高白光 LEDs 器件的性能来说都具有重大意义。

(2) 红光样品的量子产率还不够高，还不能满足商业化的需要，这与基质和发光中心之间的能量传递过程有关系，如果能在此基础上加入合适的敏化剂离子从而实现更有效的辐射过程，则有可能对材料的光学性能有更大的提高。除此之外，为了使材料能够满足长时间的实际应用，还可以对材料进行包覆策略进一步提高其热稳定性。

(3) 发光中心在基质材料中具体发光机理研究的还不够深入，这也是在后续的科学研究中需要关注的要点。

参考文献

- [1] Walsh Aron, Scanlon Davido, Chen Shiyu, etc. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 54(6): 1791-1794.
- [2] Li Xiaoming, Cao Fei, Yu Dejian, etc. All inorganic halide perovskites nanosystem: Synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications[J]. *Small*, 2017, 13(9): 1603996.
- [3] Akkerman Quintena, Rainò Gabriele, Kovalenko Maksymv, etc. Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 394-405.
- [4] Wells Hl. Über die cäsium-und kalium-bleihalogenide[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Chemie*, 1893: 195-210.
- [5] Era Masanao, Morimoto Shinji, Tsutsui Tetsuo, etc. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor ($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂PbI₄[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.
- [6] Kagan, Mitzi, Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors[J]. *Science*, 1999, 286(5441): 945-947.
- [7] Kojima Akihiro, Teshima Kenjiro, Shirai Yasuo, etc. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 6050-6051.
- [8] Yi Zijun, Ladi Najibhaji, Shai Xuxia, etc. Will organic-inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(4): 1276-1289.
- [9] Wang Kun, Huo Jiangwei, Cao Li, 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.
- [10] Li Yanbin, Zhou Weijiang, Li Yuzhang, etc. Unravelling degradation mechanisms and atomic structure of organic-inorganic halide perovskites by

- cryo-em[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2854-2866.
- [11] Cheng Shangjun, Zhong Haizheng. What happens when halide perovskites meet with water?[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(10): 2281-2290.
- [12] Slavney Adamh, Smaha Rebeccaw, Smith Ianc, etc. Chemical approaches to addressing the instability and toxicity of lead-halide perovskite absorbers[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 56(1): 46-55.
- [13] Khan Sayedali, Khan Noorzamin, Sohail Muhammad, etc. Recent developments of lead-free halide-perovskite nanocrystals: Synthesis strategies, stability, challenges, and potential in optoelectronic applications[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 34: 101079.
- [14] 索超, 刘晓霖, 林佳. 基于不同类型全无机钙钛矿材料的太阳能电池研究[J]. *新能源进展*, 2021, 9(04): 342-350.
- [15] Hu Hang, Dong Binghai, Zhang Wei. Low-toxic metal halide perovskites: Opportunities and future challenges[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(23): 11436-11449.
- [16] Jellicoe Tomc, Richter Johannesm, Glass Hughfj, etc. Synthesis and optical properties of lead-free cesium tin halide perovskite nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 2941-2944.
- [17] Kshirsagar Bhakti, Jaykhedkar Namrata, Jain Kalpna, etc. Green CsSnX₃ (X = Cl, Br, I)-derived quantum dots for photovoltaic applications: First-principles investigations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(4): 2592-2606.
- [18] Kang Cuiting, Rao Huashang, Fang Yueping, etc. Antioxidative stannous oxalate derived lead - free stable CsSnX₃ (X = Cl, Br, and I) perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(2): 660-665.
- [19] Chen Linjer. Synthesis and optical properties of lead-free cesium germanium halide perovskite quantum rods[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(33): 18396-18399.
- [20] Krishnamoorthy Thirumal, Ding Hong, Yan Chen, etc. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23829-23832.

- [21] Wu Xiaotong, Song Weidong, Li Qian, etc. Synthesis of lead - free CsGeI_3 perovskite colloidal nanocrystals and electron beam - induced transformations[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2018, 13(13): 1654-1659.
- [22] Wang Aifei, Yan Xingxu, Zhang Mian, etc. Controlled synthesis of lead-free and stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 nanocrystals via a facile hot-injection process[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(22): 8132-8140.
- [23] Krishnamurthy Grandhig, Matuhina Anastasia, Liu Maning, etc. Lead-free cesium titanium bromide double perovskite nanocrystals[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1458.
- [24] Tan Zhifang, Li Jinghui, Zhang Cheng, etc. Highly efficient blue-emitting bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: Photoluminescence induced by impurity doping[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(29): 1801131.
- [25] Dehingia Anurag, Shabir Abdul, Tan Cherming, etc. Compositionally engineered vacancy-ordered double-perovskite nanocrystals for photovoltaic application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 967: 171706.
- [26] Han Xiao, Liang Jia, Yang Jihui, etc. Lead - free double perovskite Cs_2SnX_6 : Facile solution synthesis and excellent stability[J]. Small, 2019, 15(39): 1901650.
- [27] Zhang Fei, Chen Zhipeng, Liu Zibin, etc. Highly stable vacancy-ordered double perovskite Rb_2ZrCl_6 with broadband emission for down-conversion white light-emitting diodes[J]. Journal of Luminescence, 2022, 251: 119150.
- [28] Cao Mengyan, Li Zhilin, Zhao Xiujian, etc. Achieving ultrahigh efficiency vacancy-ordered double perovskite microcrystals via ionic liquids[J]. Small, 2022, 18(44): 2204198.
- [29] Zi Lu, Xu Wen, Song Zhijiang, etc. Highly efficient and stable Cs_2TeCl_6 : Cr^{3+} perovskite microcrystals for white light emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(7): 2695-2702.
- [30] McClure Erict, Ball Mollyr, Windl Wolfgang, etc. $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Br, Cl): New visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1348-1354.
- [31] Slavney Adamh, Hu Te, Lindenberg Aaronm, etc. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(7):

- 2138-2141.
- [32] Volonakis George, Haghighirad Amirabbas, Milot Rebeccal, etc. Cs₂InAgCl₆: A new lead-free halide double perovskite with direct band gap[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(4): 772-778.
- [33] Pan Weicheng, Wu Haodi, Luo Jiajun, etc. Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. Nature Photonics, 2017, 11(11): 726-732.
- [34] Luo Jiajun, Wang Xiaoming, Li Shunran, etc. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites[J]. Nature, 2018, 563(7732): 541-545.
- [35] Locardi Federico, Cirignano Matilde, Baranov Dmitry, etc. Colloidal synthesis of double perovskite Cs₂AgInCl₆ and Mn-doped Cs₂AgInCl₆ nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(40): 12989-12995.
- [36] Yang Bin, Chen Junsheng, Yang Songqiu, etc. Lead - free silver - bismuth halide double perovskite nanocrystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(19): 5359-5363.
- [37] Yang Bin, Mao Xin, Hong Feng, etc. Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(49): 17001-17006.
- [38] Mahor Yogesh, Mir Wasimj, Nag Angshuman. Synthesis and near-infrared emission of Yb-doped Cs₂AgInCl₆ double perovskite microcrystals and nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(25): 15787-15793.
- [39] Zhang Guodong, Dang Peipei, Lian Hongzhou, etc. Tailoring the highly efficient upconversion luminescence of all - inorganic Er³⁺ - based halide double perovskites by introducing various energy trapping centers[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(20): 2201220.
- [40] Kumar Mulmudihemant, Dharani Sabba, Leong Weilin, etc. Lead - free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation[J]. Advanced Materials, 2014, 26(41): 7122-7127.
- [41] Ray Aniruddha, Detrizio Luca, Zito Juliette, etc. Light emission from low-dimensional Pb-free perovskite-related metal halide nanocrystals[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 11(4): 2202005.

- [42] Pal Jaya, Manna Suman, Mondal Anirban, etc. Colloidal synthesis and photophysics of $M_3Sb_2I_9$ ($M = Cs$ and Rb) nanocrystals: Lead - free perovskites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14187-14191.
- [43] Saparov Bayrammurad, Hong Feng, Sun Jonpaul, etc. Thin-film preparation and characterization of $Cs_3Sb_2I_9$: A lead-free layered perovskite semiconductor[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(16): 5622-5632.
- [44] Chang Jenhui, Doert Thomas, Ruck Michael. Structural variety of defect perovskite variants $M_3E_2X_9$ ($M = Rb, Tl, E = Bi, Sb, X = Br, I$)[J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2016, 642(13): 736-748.
- [45] Khazaei Maryam, Sardashti Kasra, Sun Jonpaul, etc. A versatile thin-film deposition method for multidimensional semiconducting bismuth halides[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(10): 3538-3544.
- [46] Yang Bin, Chen Junsheng, Hong Feng, etc. Lead - free, air - stable all - inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(41): 12471-12475.
- [47] Leng Meiyang, Yang Ying, Zeng Kai, etc. All - inorganic bismuth - based perovskite quantum dots with bright blue photoluminescence and excellent stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 28(1): 1704446.
- [48] Tan Zhifang, Hu Manchen, Niu Guangda, etc. Inorganic antimony halide hybrids with broad yellow emissions[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(13): 904-909.
- [49] Zhang Jian, Yang Ying, Deng Hui, etc. High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9294-9302.
- [50] Chonamada Truphidevaiah, Dey Arkabikash, Santra Pralayk. Degradation studies of $Cs_3Sb_2I_9$: A lead-free perovskite[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 3(1): 47-55.
- [51] Zhou Jun, Xia Zhiguo, Molokeev Maxims, etc. Composition design, optical gap and stability investigations of lead-free halide double perovskite $Cs_2AgInCl_6$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15031-15037.
- [52] Nie Jingheng, Zhou Bo, Fang Shaofan, etc. Efficient multicolor and white photoluminescence in erbium- and holmium-incorporated $Cs_2NaInCl_6: Sb^{3+}$

- double perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(14): 6288-6295.
- [53] Zhao Fangyi, Song Zhen, Zhao Jing, etc. Double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$: Cr^{3+} : Broadband and near-infrared luminescent materials[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(12): 3621-3628.
- [54] Mai Haoxin, Li Xuying, Lu Junlin, etc. Synthesis of layered lead-free perovskite nanocrystals with precise size and shape control and their photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(31): 17337-17350.
- [55] Zhao Chunli, Gao Yuan, Qiu Jianbei. Achieving multicolor emitting of antimony-doped indium-based halide perovskite via monovalent metal induced phase engineering[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(51): 59610-59617.
- [56] Li Yuexin, Chen Changheng, Jin Minkun, etc. Multi-mode excited $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ based double perovskite phosphor for anti-counterfeiting[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 247: 118915.
- [57] Reyesfrancis Emmanuel, Echeverríaarondo Carlos, Esparza Diego, etc. Microwave-mediated synthesis of lead-free cesium titanium bromide double perovskite: A sustainable approach[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(3): 1728-1736.
- [58] Zhang Huanhuan, Yang Lin, Chen Hao, etc. Highly emissive and color-tunable copper-based halide composites for bright white light-emitting diodes[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(12): 1647-1657.
- [59] Solak Ebrukondolot, Irmak Erdal. Advances in organic photovoltaic cells: A comprehensive review of materials, technologies, and performance[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(18): 12244-12269.
- [60] Wehrenfennig Christian, Eperon Gilese, Johnston Michaelb, etc. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2013, 26(10): 1584-1589.
- [61] Heo Jinhyuck, Song Daeho, Han Hyeji, 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 scan rate[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22): 3424-3430.
- [62] Im Jeonghyeok, Lee Changryul, Lee Jinwook, etc. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.

- [63] Im Jeonghyeok, Jang Inhyuk, Pellet Norman, etc. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(11): 927-932.
- [64] Ouedraogo Nabonswendaidanadege, Chen Yichuan, Xiao Yueyue, etc. Stability of all-inorganic perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104249.
- [65] Liang Zheng, Zhang Yong, Xu Huifen, etc. Homogenizing out-of-plane cation composition in perovskite solar cells[J]. Nature, 2023, 624(7992): 557-563.
- [66] Xiao Ke, Lin Renxing, Han Qiaolei, etc. All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm^2 using surface-anchoring zwitterionic antioxidant[J]. Nature Energy, 2020, 5(11): 870-880.
- [67] Heo Jinhyuck, Kim Jongseob, Kim Hyungjun, etc. Roles of SnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) additives in tin-based halide perovskites toward highly efficient and stable lead-free perovskite solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(20): 6024-6031.
- [68] Duan Chenghao, Zou Feilin, Wen Qiaoyun, etc. A bifunctional carbazide additive for durable CsSnI_3 perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2023, 35(26): 2300503.
- [69] Zhou Jiachen, Chu Yingli, Huang Jia. Photodetectors based on two-dimensional layer-structured hybrid lead iodide perovskite semiconductors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(39): 25660-25666.
- [70] Wu Cuncun, Du Bowen, Luo Wei, etc. Highly efficient and stable self - powered ultraviolet and deep - blue photodetector based on $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{SnO}_2$ heterojunction[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(22): 1800811.
- [71] Shen Junhua, Zhu Weiguang, Lian Zhen, etc. Metal ion-incorporated lead-free perovskites toward broadband photodetectors[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2023, 5(10): 5291-5302.
- [72] Cai Tong, Shi Wenwu, Hwang Sooyeon, etc. Lead-free $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ layered double perovskite nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(27): 11927-11936.
- [73] Xing Guichuan, Kumar Mulmudihemant, Chong Weekiang, etc. Solution - processed tin - based perovskite for near - infrared lasing[J]. Advanced

- Materials, 2016, 28(37): 8191-8196.
- [74] Wu Zongyu, Chen Yanyu, Lin Lijuan, etc. Room-temperature near-infrared random lasing with tin-based perovskites prepared by cvd processing[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(9): 5180-5184.
- [75] Zhang Chenning, Uchikoshi Tetsuo, Takeda Takashi, etc. Research progress on surface modifications for phosphors used in light-emitting diodes (LEDs)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(36): 24214-24233.
- [76] Wang Lintao, Ma Zhuangzhuang, Zhang Fei, etc. Stable down-conversion white light-emitting devices based on highly luminescent copper halides synthesized at room temperature[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(19): 6151-6159.
- [77] Gray Matthewb, Hariyani Shruti, Strom Tamanda, etc. High-efficiency blue photoluminescence in the $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6: \text{Sb}^{3+}$ double perovskite phosphor[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(20): 6797-6803.
- [78] Lu Chang, Itanze Dominiques, Aragon Alexanderg, etc. Synthesis of lead-free $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ perovskite alternative nanocrystals with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. Nanoscale, 2020, 12(5): 2987-2991.
- [79] Zhang Zhijie, Li Deben, Chu Yaoqing, etc. Space-confined growth of Cs_2CuBr_4 perovskite nanodots in mesoporous CeO_2 for photocatalytic CO_2 reduction: Structure regulation and built-in electric field construction[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(23): 5249-5259.
- [80] Liu Rui, Liu Zhiyong, Lin Chengxu, etc. Indium-doped perovskite-related cesium copper halide scintillator films for high-performance X-ray imaging[J]. Photonics Research, 2024, 12(2): 369-374.
- [81] Moseley Oliverdi, Doherty Tiarnanas, Parmee Richard, etc. Halide perovskites scintillators: Unique promise and current limitations[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(35): 11588-11604.
- [82] Lian Linyuan, Zheng Moyan, Zhang Weizhuo, etc. Efficient and reabsorption - free radioluminescence in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals with self - trapped excitons[J]. Advanced Science, 2020, 7(11): 2000195.
- [83] Knels Lilla, Valtink Monika, Roehlecke Cora, etc. Blue light stress in retinal neuronal (R28) cells is dependent on wavelength range and irradiance[J]. European Journal of Neuroscience, 2011, 34(4): 548-558.

- [84] Xie Chen, Li Xiuyi, Tong Jianping, etc. Effects of white light - emitting diode (LED) light exposure with different correlated color temperatures (CCTs) on human lens epithelial cells in culture[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2014, 90(4): 853-859.
- [85] Vargas Brenda, Coutiñogonzalez Eduardo, Ovalleencinia Oscar, etc. Efficient emission in halide layered double perovskites: The role of Sb^{3+} substitution in $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ phosphors[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(24): 10362-10367.
- [86] Liang Hongyan, Yuan Fanglong, Johnston Andrew, etc. High color purity lead - free perovskite light - emitting diodes via sn stabilization[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1903213.
- [87] Chen Jie, Li Yu, Yin Zhe, etc. Phase transition and rapid temperature response of lead-free perovskite Cs-Cu-I nanocrystals enabled by their size[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(38): 13030-13038.
- [88] Wang Yinhua, Bai Songchao, Sun Jie, etc. Highly efficient visible and near-infrared luminescence of Sb^{3+} , Tm^{3+} -co-doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ lead-free double perovskite and light emitting diodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169602.
- [89] Wu Chuanli, Qing Xiaofei, Lai Wenwei, etc. Lead-free cesium thulium halide perovskite microcrystals for near ultraviolet luminescence[J]. *Small*, 2023, 19(24): 2300538.
- [90] Cao Luyu, Gu Simin, Liu Bomei, etc. Highly ambient stable CsSnBr_3 perovskite via a new facile room-temperature “coprecipitation” strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(25): 30409-30416.
- [91] Liu Ya, Yan Shuangpeng, Wang Tianchi, etc. Achieving color - tunable long persistent luminescence in Cs_2CdCl_4 ruddlesden - popper phase perovskites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(37): e202308420.
- [92] Chen Zhangzhang, Chen Hongfei, Zhang Chunfeng, etc. Excitation-tailored dual-color emission of manganese(II)-doped perovskite nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(4): 041902.
- [93] Yan Siyu, Tian Wanli, Chen Hua, etc. Synthesis of 0D manganese - based organic - inorganic hybrid perovskite and its application in lead - free red

- light - emitting diode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(26): 2100855.
- [94] Liu Ying, Zaffalon Matteol, Zito Juliette, etc. $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ energy transfer in Cu, Mn coalloved Cs_3ZnCl_5 colloidal nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(19): 8603-8612.
- [95] Dai Guangkuo, Ma Zhimin, Qiu Yixin, etc. Codoped 2D all-inorganic halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$: Sb^{3+} : Mn^{2+} with ultralong afterglow[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(20): 7906-7913.
- [96] Lin Tsaiwei, Su Chaochin, Lin Chunche. Phase transition and energy transfer of lead-free Cs_2SnCl_6 perovskite nanocrystals by controlling the precursors and doping manganese ions[J]. *Journal of Information Display*, 2019, 20(4): 209-216.
- [97] Gao Meng, Pan Yuexiao, Peng Chengdong, etc. White light emission from single-component $\text{Cs}_7\text{Cd}_3\text{Br}_{13}$: Pb^{2+} , Mn^{2+} crystals with high quantum efficiency and enhanced thermodynamic stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(2): 773-782.
- [98] Dang Peipei, Zhang Guodong, Yang Wei, etc. Red-NIR luminescence in rare-earth and manganese ions codoped $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ vacancy-ordered quadruple perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(4): 1640-1650.
- [99] Träger Lukasm, Pasqualini Leonarde, Huppertz Hubert, etc. Photoluminescence of Mn^{2+} in the borosulfate $\text{Zn}[\text{B}_2(\text{SO}_4)_4]$: Mn^{2+} -a tool to detect weak coordination behavior of ligands[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(45): e202309212.
- [100] Yang Yubin, Wu Jianghua, Zhou Tianrui, etc. Efficient emission in copper-doped Cs_3ZnX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) for white LEDs and X-ray scintillators[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(29): 9850-9859.
- [101] Xu Guangyong, Wang Chuying, Li Yacong, etc. Solid-state synthesis of cesium manganese halide nanocrystals in glass with bright and broad red emission for white LEDs[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(20): 5309-5315.
- [102] Yan Siyu, Tang Kaixin, Lin Yuejian, etc. Light-emitting diodes with manganese halide tetrahedron embedded in anti-perovskites[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(5): 1901-1911.
- [103] Morad Viktoriia, Cherniukh Ihor, Pötttschacher Lena, etc. Manganese(II) in

- p tetrahedral halide environment: Factors governing bright green luminescence[J].
- Chemistry of Materials*
- , 2019, 31(24): 10161-10169.
- [104] Liang Shi, Yanlin Huang, Hyo Jinseo. Emission red shift and unusual band narrowing of Mn^{2+} in NaCaPO_4 phosphor[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114: 6927–6934.
- [105] Yan Yuehui, Dai Heng, Li Jiankun, etc. Narrow-band green-emitting Cs_3ZnCl_5 : Mn^{2+} phosphors with abnormal thermal quenching[J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 258: 119821.
- [106] Wang Na, Xiong Yan, Liu Kunjie, etc. Efficient narrow-band green light-emitting hybrid halides for wide color gamut display[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(8): 4068-4076.
- [107] Yadav Priyesh, Gill Deepika, Khurana Swati, etc. Elucidating the Mn^{2+} dopant sites in two-dimensional Na-In halide perovskite[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(7): 3609-3618.
- [108] Chen Xiangxiang, Liu Lingyun, Wang Xiaojia, etc. X-ray-excited afterglow below 190 K in Cs_2ZnCl_4 : Mn crystal[J]. *Journal of Luminescence*, 2024, 269: 120510.
- [109] Yang Zishen, Spencer Levid, Patocka Delaneyr, etc. Manganese-doped zinc germanate phosphors with vivid luminescent properties for anti-counterfeit applications[J]. *Optical Materials*, 2023, 142: 114036.
- [110] Cheng Xiaohua, Chang Xuerui, Lin Yufan, etc. Centimeter - sized single crystals of tetrahedral manganese(II) halide hybrids for wide - color gamut backlighting displays[J]. *Small*, 2023: 2307216.
- [111] Qiao Jianwei, Zhou Guojun, Zhou Yayun, etc. Divalent europium-doped near-infrared-emitting phosphor for light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5267.
- [112] Liao Min, Wu Fugen, Wang Jin, etc. Accurately controlling the occupation of Eu^{2+} in $\text{Cs}(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$ to achieve narrow-band green emission for wide color gamut displays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42): 47892-47901.
- [113] Gan Weijiang, Cao Luyu, Gu Simin, etc. Broad-band sensitization in Cr^{3+} - Er^{3+} co-doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskites with 1.5 μm near-infrared emission[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(14): 5291-5299.

- [114] Wu Yuying, Fan Wenbin, Gao Zhangran, etc. New photoluminescence hybrid perovskites with ultrahigh photoluminescence quantum yield and ultrahigh thermostability temperature up to 600 K[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105170.
- [115] Zhou Guojun, Liu Zhiyang, Molokeev Maxims, etc. Manipulation of Cl/Br transmutation in zero-dimensional Mn^{2+} -based metal halides toward tunable photoluminescence and thermal quenching behaviors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(6): 2047-2053.
- [116] Hao Xuerong, Liu Hongli, Ding Weigang, etc. Zn^{2+} -doped lead-free CsMnCl_3 nanocrystals enable efficient red emission with a high photoluminescence quantum yield[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(21): 4688-4694.
- [117] Wang Tianchi, Yao Shuyi, Yan Shuangpeng, etc. High thermal stability of copper-based perovskite scintillators for high-temperature X-ray detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(19): 23421-23428.
- [118] Chi Fengfeng, Wei Xiantao, Jiang Bin, etc. Luminescence properties and the thermal quenching mechanism of Mn^{2+} doped Zn_2GeO_4 long persistent phosphors[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(4): 1303-1311.
- [119] Liu Gaochao, Molokeev Maxims, Xia Zhiguo. Structural rigidity control toward Cr^{3+} -based broadband near-infrared luminescence with enhanced thermal stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(3): 1376-1384.
- [120] Gao Yilin, Han Xinxin, Wei Qilin, etc. Efficient orange emission in Mn^{2+} -doped $\text{Cs}_3\text{Cd}_2\text{Cl}_7$ perovskites with excellent stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(31): 7177-7184.
- [121] Wu Xiangli, Shi Rou, Zhang Jilin, etc. Highly efficient and zero-thermal-quenching blue-emitting Eu^{2+} -activated K-beta-alumina phosphors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132225.
- [122] Naresh Varnakavi, Cho Minkyu, Cha Pilryung, etc. Polar-solvent-free sonochemical synthesis of Mn(II)-doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals for dual-color emission[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(6): 4693–4706.
- [123] Zhong Qinghua, Yu Shuai, Zheng Quanwei, etc. Synthesis and luminescence properties of Mn-doped $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ double perovskite phosphors[J]. *Discover Nano*, 2023, 18(1): 42.
- [124] Jia Hui, Cao Ling, Wei Yi, etc. A narrow-band red-emitting K_2LiGaF_6 :

- Mn⁴⁺ phosphor with octahedral morphology: Luminescent properties, growth mechanisms, and applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 307-316.
- [125] Qiao Zhe, Li Shujing, Li Yuanbing, etc. Hydrothermal synthesis of barium zirconate spherical particles with controllable morphology and size[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(22): 33588-33593.
- [126] Cheng Xingwen, Li Renfu, Zheng Wei, etc. Tailoring the broadband emission in all - inorganic lead - free 0D In - based halides through Sb³⁺ doping[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(12): 2100434.
- [127] Wang Biao, Zhu Mengqi, Jia Xinhui, etc. Bridgman growth and intrinsic luminescence of pure Cs₂ZnCl₄ single crystal[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51(11): 6512-6517.
- [128] Wang Xiaoyu, Shen Qibin, Chen Yansong, etc. Bright luminescence of Sb doping in all-inorganic zinc halide perovskite variant[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162610.
- [129] Su Binbin, Li Mingze, Song Enhai, etc. Sb³⁺ - doping in cesium zinc halides single crystals enabling high - efficiency near - infrared emission[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2105316.
- [130] Liu Xiaoxia, Peng Chengdong, Zhang Lijie, etc. Te⁴⁺-doped zero-dimensional Cs₂ZnCl₄ single crystals for broadband yellow light emission[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(1): 204-209.
- [131] Zhao Xingyao, Zhang Xiaosong, Gong Xiaokai, etc. Enhancing broadband blue luminescence efficiency and stability in Bi³⁺-doped Cs₂ZnCl₄ nanocrystals from STEs and advancing energy applications[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(1): 71-84.
- [132] Nair Govindb, Swart Hendrick , Dhoble Sanjayj. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 109: 100622.
- [133] Binnemans Koen. Interpretation of europium(iii) spectra[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295: 1-45.
- [134] Guo Yang, Chen Jiangkun, Chen Bing, etc. Sequential thermochromic switching in zero-dimensional Cs₂ZnCl₄ metal halides[J]. *Materials Today*

- Physics, 2023, 35: 101111.
- [135] Feng Wenlin, Qin Xiang, Su Ping. Synthesis, photoluminescence and theoretical explanations of trivalent europium-doped dipotassium tungstate phosphors[J]. Optik, 2017, 131: 1007-1015.
- [136] Qiu Yuefeng, Cui Ruirui, Zhang Jun, etc. A novel Eu^{3+} -doped SrLaGaO_4 red phosphor with high efficiency and color purity for wled applications[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 327: 124265.
- [137] Tatte Sonalp, Parauha Yatishr, Dhoble Ns, etc. Combustion synthesis and spectroscopic properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_7\text{F}_{18}$: Eu^{3+} phosphor[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1913(1): 012033.
- [138] Yang Ni, Wen Qiulin, Fu Yanbo, etc. A lead-free Cs_2ZnCl_4 perovskite nanocrystals fluorescent probe for highly selective detection of norfloxacin[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 281: 121568.
- [139] Zhu Dongxu, Zaffalon Matteol, Pinchetti Valerio, etc. Bright blue emitting Cu-doped Cs_2ZnCl_4 colloidal nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(13): 5897-5903.
- [140] Zheng Tiancheng, Yang Huanxin, Liu Yuling, etc. Mn^{2+} and Sb^{3+} codoped Cs_2ZnCl_4 metal halide with excitation-wavelength-dependent emission for fluorescence anticounterfeiting[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(42): 17352-17361.
- [141] Chen Fan, Akram Muhammad Nadeem, Chen Xuyuan. Novel red-emitting Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2(\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4)_3$ phosphor with high conversion efficiency for lighting and display applications[J]. Molecules, 2023, 28(12): 4624.
- [142] Ding Nan, Zhou Donglei, Pan Gencai, etc. Europium-doped lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite quantum dots and ultrasensitive Cu^{2+} detection[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(9): 8397-8404.
- [143] Akshay S, Vidya Ys, Manjunatha Hc, etc. Effect of Eu^{3+} doping on structural and optical properties of zirconium titanate[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 301: 123005.
- [144] Singh Kasturi, Pradhan Priyadarshini, Priya Savita, etc. Recent progress in trivalent europium (Eu^{3+})-based inorganic phosphors for solid-state lighting: An overview[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(37): 13027-13057.

- [145] Dong Xiumei, Pan Ruikun. Effect of Cu^{2+} doping on fluorescence of Cs_2ZnCl_4 powder prepared by solid-state synthesis[J]. Physica B: Condensed Matter, 2024, 676: 415678.
- [146] Pan Gencai, Bai Xue, Yang Dongwen, etc. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: Highly improved and expanded optical properties[J]. Nano Letters, 2017, 17(12): 8005-8011.
- [147] Xu Yangyi, Wang Xiaohui, Wei Yunge, etc. Controllable hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of $\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4$: Eu^{3+} red - emitting phosphor[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2021, 18(5): 1570-1581.

攻读学位期间发表的学术论文目录

已发表论文:

[1] **Zhenzhen Zhu**, Yurou Wang, Yihan Li, Yuntao Yu, Dawei Zhang, Honge 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 Rapid Research Letters, 2024: 2300445.

[2] Yuntao Yu, Kai Li, **Zhenzhen Zhu**, Shenchuang Wang, Chunmiao Xia, and Honge Wu*. 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 Applications and Materials Science, 2023, 220(11): 2200886.

[3] Single-phase organic-inorganic hybrid nanoparticles for warm-white lighting (墙报)。中国颗粒大会, 第十二届中国颗粒大会墙报信息表, 海南海口, 2023: 04-21。(第一作者)

专利:

[1] 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, 专利号: ZL202311216692.9。

[2] 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, 授权专利号: ZL202310542524.2。

致谢

在这个即将毕业的日子里，我最应该感谢的是我的导师吴红娥副教授，正是在她的悉心指导和教诲下我才能完成本论文。吴红娥老师有着很高造诣的科研能力和精益求精的处事风格，是我在科研路上的风向标，引领我逐渐成长。实验过程中的懵懂无知，正是在吴红娥老师的带领下才得以解惑。三年的研究生涯中，吴红娥老师在科研和生活中都给予了指导和关怀，由此衷心感谢我的导师吴红娥副教授，祝愿我的导师在以后的日子里能够工作顺利、家庭美满。

真诚感谢课题组内各位老师的无私指导和帮助。感谢课题组同学们的帮助，跟他们在生活和学习中的相处给予我很大的鼓励，友谊将会长存。

特别感谢家人的鼓励与支持，能在我低落的时候给我加油打气，支撑着我继续走下去，给予我精神和物质上的帮助，感谢他们这么多年来一直对我的支持，希望他们永远身体健康。