第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200688

$Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$一种橙黄色全无机双钙钛矿荧光粉

王露平，樊国栋，王 乐，伍 凡

(1. 陕西科技大学化学与化工学院，西安 710021；2. 陕西科技大学，教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室，西安 710021)

摘 要：采用液相合成法制备 $Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$荧光粉，通过利用 X 射线衍射、荧光光谱对其结构及发光性能进行了研究。结果表明：随着 Mn^{2+}的逐步引入，基质 $Cs_2NaBiCl_6$ 中以 Bi^{3+}为中心的局域激发强烈吸收近紫外光，Bi^{3+}向 Mn^{2+}发生能量转移促进了原子 *d* 轨道之间的电子跃迁并导致了强烈的橙黄色光致发光。当锰铋摩尔比 *n*(Mn)/*n*(Bi)达到 0.7 以后，由于浓度猝灭效应导致光致发光明显变弱，同时在发射谱中可以看到，在 590 nm 附近有 1 个宽的发射峰，为八面配位 Mn^{2+}的 $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ 跃迁。激发谱包含了由 Bi^{3+}的 $6s^2\rightarrow6s^16p^1$ 激发产生的 356 nm 的吸收峰。$Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$不含有毒元素，合成原料价格低廉，是一种具有潜在应用前景的新型橙黄色荧光材料。

关键词：液相合成法；双钙钛矿；全无机；荧光粉
中图分类号：O614.7　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0749–08
网络出版时间：2021–03–16



$Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$ – An Orange-yellow Inorganic Double Perovskite Phosphor

WANG Luping, *FAN Guodong*, *WANG Le*, *WU Fan*

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shannxi University of Science &Technology, Xi'an 710021, China;
2. Key Laboratory of Auxiliary & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A series of $Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$ double perovskite phosphors were prepared *via* liquid-phase synthesis, and their structures and luminescent properties were investigated by X-ray diffraction and fluorescence spectroscopy. The result show that with the gradual introduction of Mn^{2+}, localized excitations centered on Bi^{3+} ions in the host lattice $Cs_2NaBiCl_6$ strongly absorb near-UV light, and the energy transfer between Bi^{3+} and Mn^{2+} promotes the electron transition between atomic d orbitals, thus leading to an intense orange-yellow photoluminescence. The photoluminescence reduces when the manganese-bismuth molar ratio is 0.7 due to the concentration quenching effect. Also, a broad emission peak centered at 590 nm is assigned to the $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ transition of octahedrally coordinated Mn^{2+}. Based on the excitation spectrum, there are some peaks at 354 nm that arise from $6s^2\rightarrow6s^16p^1$ excitations of Bi^{3+} ions. It is indicated that $Cs_2NaBiCl_6:Mn^{2+}$ could be a promising fluorescent phosphor synthesized without the use of expensive reagents and toxic elements materials.

Keywords: liquid phase synthesis; double perovskite; inorganic; phosphor

钙钛矿是指与 $CaTiO_3$ 结构相同的一大类材料，最早发现于 19 世纪，其一般化学式为 ABX_3 ($A=CH_3NH_3^+$、Cs^+；$B=Pb^{2+}$、Sn^{2+}、Ge^{2+}；$X=Cl^-$、Br^-、I^-)，近年来已被广泛运用于各种光电应用的研究，最显著的是作为光电池的吸收层[1]。卤化铅钙钛矿 $A^IPb^{II}X_3$ ($A=CH_3NH_3^+$、Cs^+；$X=Cl^-$、Br^-、I^-)由于具有合适的带隙、高吸收系数、高载流子迁移率和长扩散长度等特性，已被证明是一种高效的光伏(PV)和光电子应用材料[2]。在过去的 10 年中，铅基钙钛矿太阳能电池的效率迅速攀升，平面型、单结型电池的功率转换效率从 3.8%提高到 20.35%[1–2]。同时，卤化铅钙钛矿由于其较高的缺陷容错性、溶液

收稿日期：2020–09–10。　修订日期：2020–10–18。
基金项目：轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室开放基金(KFKT2019-11)；陕西省科技攻关计划(2016GY-142)。
第一作者：王露平(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：樊国栋(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–09–10.　**Revised date:** 2020–10–18.
First author: WANG Luping (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 1124671019@qq.com
Correspondent author: FAN Guodong (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: fangd@sust.edu.cn

加工性、可调谐光谱和高的发射性，在发光领域也引起了广泛关注[3]；但它们的商业应用价值仍受限于铅的有毒性和其稳定性差的影响。

为克服其毒性，人们采用其它元素代替铅。最可行的方法之一是用一个一价和一个三价阳离子共同取代 Pb^{2+}，从而形成无机双钙钛矿结构，其分子式为 $A_2B^{I}B^{III}X_6$ (A=Cs^+；B=Na^+、Cu^+、Ag^+；B=Bi^{3+}、Sb^{3+}、In^{3+}；X=Cl^-、Br^-、I^-)[4–5]。这些钙钛矿不含有毒的铅，且能提供较强的化学和热稳定性，因此是一种有前途的荧光粉。卤化物双钙钛矿在磷光转换发光二极管(pc–LEDs)中的应用可能是它们最有潜力的应用之一。pc–LEDs 可以产生白光，其效率是白炽灯的 10 倍，是荧光灯的 2 倍。由于照明约占全球电力消耗的 20%，提高 pc–LEDs 的效率、稳定性和成本可以产生巨大的社会影响[6]。大多数 pc–LEDs 是由蓝色的 $Ga_{1-x}In_xN$ LED 发光芯片和黄色的荧光粉组成，荧光粉通常是 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$[7]。这种方法的一个限制是轻微缺乏橙色和红色的组件，其发射光被视为一个冷白色发光。

$Cs_2AgInCl_6$ 是一个立方双钙钛矿，直接带隙为 3.3~3.5 eV[8–10]。近年来，这种双钙钛矿的光致发光(PL)被广泛研究，但其单相形式大多表现出非常弱的红色 PL[11–12]。于是提高其发光效率成为一个重要问题，NandhaK 和 Nag 最早通过改进 Volonakis 等的合成策略，在 $Cs_2AgInCl_6$ 中掺杂了激活剂 Mn^{2+}，以致其形成了红色 PL (λ_{max}=619 nm)[2]。然而，光致发光量子产率(PLQY)仍然很低，只有 3%~5%左右。Yang 等[13]报道了无铅直接带隙双钙钛矿 $Cs_2AgIn_xBi_{1-x}Cl_6$ 纳米晶 (NCs), 与直接带隙 $Cs_2AgInCl_6$ 相比具有更大的吸收截面积、更低的陷阱态和更高的 PLQY。$Cs_2AgBiBr_6$ 双钙钛矿具有较高的空气和热稳定性，这类双钙钛矿已应用于高性能 X 射线探测器和紫外探测器[13]。Yang 等[14]等备了 Cs_2AgBiX_6 (Cl^-、Br^-、I^-)3D 双钙钛矿 NCs，并演示了从 395 nm 到 575 nm 的连续可谐调发射。Zhu 等[15]设计了一种热注入合成法，制备了胶体双钙钛矿 $Cs_2NaBiCl_6$ NCs。考察了用 Ag 离子代替 Na 离子的效果，结果表明，$Cs_2Na_{1-x}Ag_xBiCl_6$ NCs 在 690 nm 处有较宽的光致发光带。

近年来，人们致力于合成掺杂 Mn^{2+}的荧光粉材料，目前，已制备出 Eu^{3+}、Mn^{2+}共掺杂 $Sr_6La_4(SiO_4)_2(PO_4)_4O_2$ 荧光粉[16]，Mn^{2+}的掺杂使其热稳定性得到明显提高。Mn^{2+}作为异价掺杂过渡金属，锰(Mn^{2+})的取代在光学性质上表现出更明显的可调性，并被认为是通过八面体 Mn^{2+}的 $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ 跃迁产生强烈的橙黄色发射[17]。

本工作报道了一种卤化物双钙钛矿 $Cs_2NaBiCl_6$ 掺杂 Mn^{2+}的吸收和发射特性。结果表明：Mn^{2+}作为一个激活剂，当其被纳入到立方相 $Cs_2NaBiCl_6$ 的结构中时，发生 Bi^{3+}到 Mn^{2+}的能量转移，同时发射出明亮的橙黄色光。此外,对一系列掺锰样品进行了禁带宽度的计算与分析。

1 实验

1.1 原料

主要试剂：碳酸铯、氯化铋、氯化钠、四水氯化锰、浓盐酸、以上试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

首先通过 Cs_2CO_3 和 HCl 反应合成 CsCl，其纯度为 99.5%。为制备 Mn^{2+}掺杂的 $Cs_2NaBiCl_6$ 样品，按化学计量比称取原料 CsCl、NaCl、$BiCl_3$ 和 $MnCl_2·4H_2O$，向烧瓶中加入 30 mL 浓 HCl，在油浴中加热至 80 ℃，将除 CsCl 以外原料加入浓盐酸中搅拌，在这些前体完全溶解的情况下，添加 CsCl，立即形成白色沉淀。将溶液继续搅拌 20 min，然后将其从油浴中取出，并将产品冷却至室温，以确保前体反应完全。沉淀随后用多孔烧结漏斗过滤，用纯乙醇洗涤，在常温真空条件下干燥。所得到样品粉末研磨 30 min，以确保均匀的 Mn^{2+}掺入。

1.3 样品表征

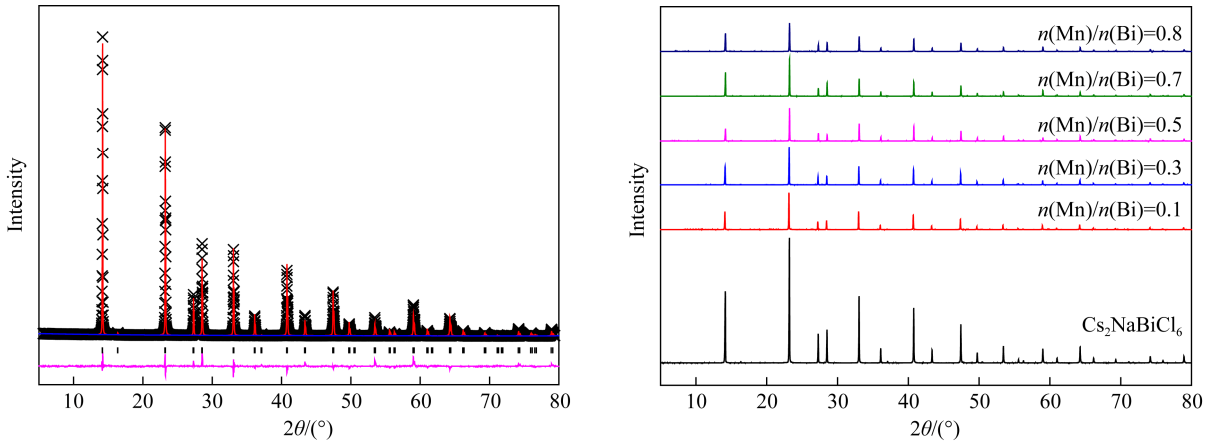
采用 Smart Lab 9KW 型 X 射线衍射仪分析样品的组成，辐射源为 Cu 靶 K_α，λ=0.154 06 nm，辐射管压为 45 kV，电流 200 mA，测量角度 2θ 为 5°~80°。使用 VECTOR–22 型 Fourier 红外光谱仪测量样品的红外光谱，测量范围为 500~4 000 cm^{-1}，使用 Cary 5000 型紫外–可见–近红外分光光度计测量样品的 UV–Vis 漫反射光谱，测量范围为 200~800 nm。使用 AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪分析样品元素的化学状态，采用单色化 Al K_α靶，功率为 120 W，掠射角为 90°，使用结合能为 284.6 eV 的外来污染碳氢化合物中的 C 1*s* 进行谱线校对。用 FluoroMax–4P 型荧光磷光热释光谱仪测量样品的激发和发射光谱以及热稳定光谱。利用 Quanta–φ F–3029 积分球在空气中测量样品的绝对量子产率。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

图 1 为 n(Mn)/n(Bi)摩尔比为 0、0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.8 时制备的 $Cs_2NaBiCl_6$:Mn 的 XRD 谱。由于在无机晶体结构数据库(ICSD)中未包含基质 $Cs_2NaBiCl_6$ 的 XRD 衍射标准 PDF 卡片，将试验制得的基质样品 $Cs_2NaBiCl_6$ 的 XRD 谱作为对比。通过文献[1]可知，$Cs_2NaBiCl_6$ 属于标准立方相晶体结构，符合立方 $Fm\bar{3}m$ 间群。

图 1a 为使用 GSAS 软件对基质 $Cs_2NaBiCl_6$ 的 XRD 进行 Rietveld 精修的结果，其晶格参数 10.842 90(7) nm 与文献报道的数值 10.839(1) nm 吻合较好[1]。Rietveld 精修后的 Cs—Cl、Na—Cl 和 Bi—Cl 键长分别为 12×3.833 63(4)、6×2.735 66(5) 和 6×2.685 79(5) nm，表明合成的基质样品具有单一的立方相晶体结构，以纯 $Cs_2NaBiCl_6$ 作为标准，通过衍射峰位位点的对比显示，所有锰掺杂改性样品的衍射峰均与 $Cs_2NaBiCl_6$ 结构的峰位相似，衍射峰位置没有发生较大改变，且无其它衍射峰生成，说明掺入锰离子并未改变 $Fm\bar{3}m$ 空间群的立方相晶体结构。



(a) Rietveld refinement of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors　　(b) 5°–80°

图 1　不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents

2.2　红外光谱分析

图 2 为掺锰样品及未掺锰样品的 Fourier 红外光谱。对于 ABX_3 型复合卤化物，因其 BX_3 八面体具有明显共价性，在红外谱中主要表现为高价 B 离子的振动特征。根据上海有机化学研究所红外谱图数据库[18]有关资料显示，在未掺杂锰的红外谱中，1 737.7 cm^{-1} 波数处的吸收峰归属于 Bi—Cl 键的伸缩吸收峰。在掺杂锰的红外谱中，未出现其它吸收峰，仅 Bi—Cl 键吸收峰位置由 1 737.8 cm^{-1} 移向低波数 1 735.9 cm^{-1}，这说明 Bi—Cl 键的键长变大，键的力常数变小，可能的原因是有部分锰离子进入立方相晶体结构中，与铋离子相互交换发生同晶取代，改变了晶体场的化学环境，导致与其相邻的$[BiCl_6]^{3-}$八面体中 Bi—Cl 键长的变化。

2.3　XPS 分析

图 3 为掺锰和未掺锰样品的 XPS 全谱及掺锰和未掺锰样品 Mn 2p 的高分辨谱。由图 3b 和图 3d 可以看出，在未掺锰样品中未检测到锰的发射峰，掺锰样品中结合能位于 650.4 eV 和 639.3 eV 处的 2 个峰分别对应于 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$，表明 Mn 元素仅以 Mn^{2+}形式存在。结合全谱图，可知 Mn^{2+}已被有效掺入样品中。

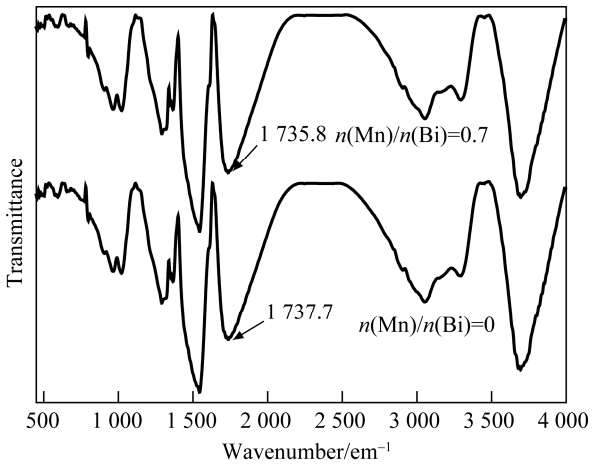
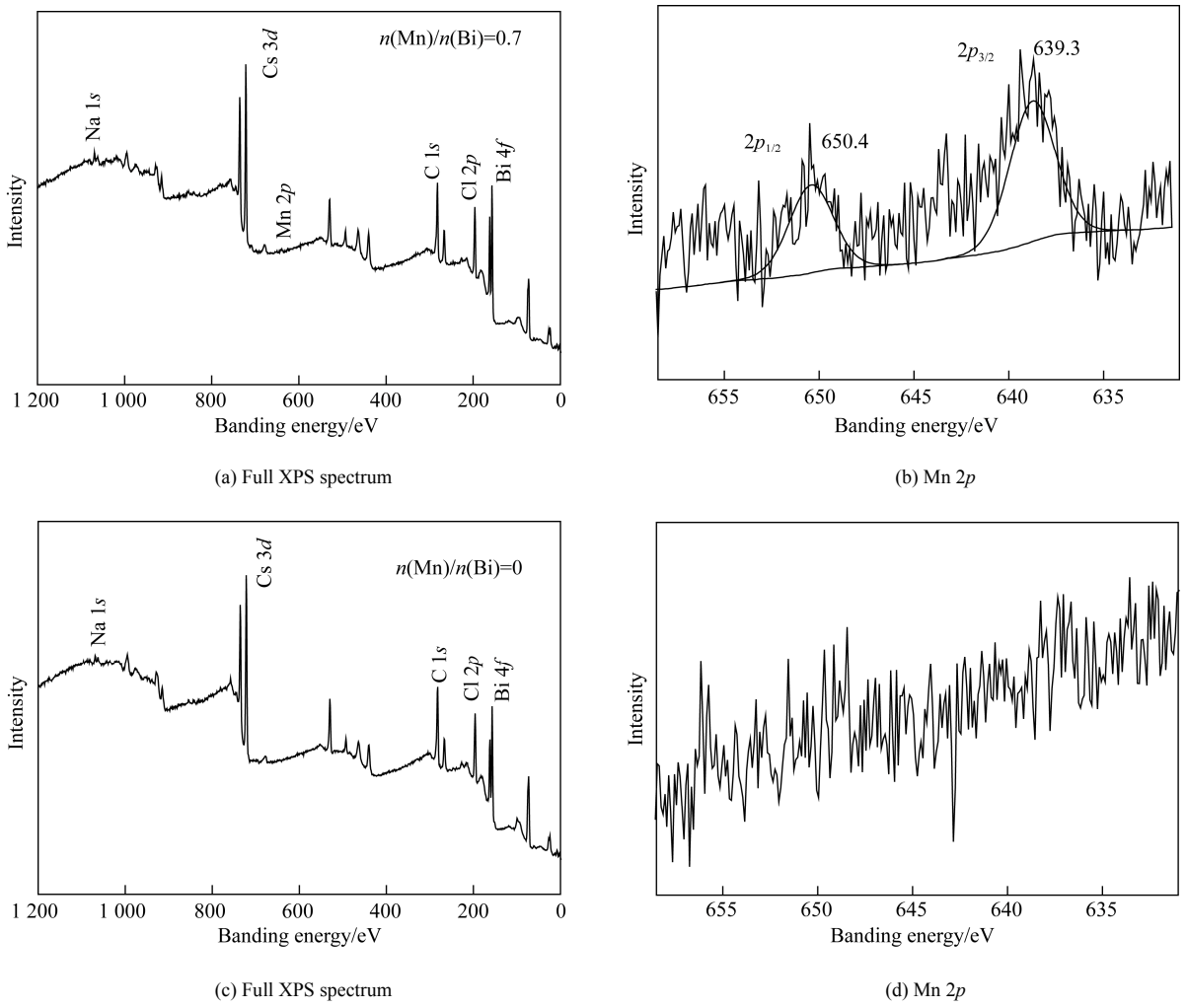


图 2　不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的红外光谱

Fig. 2　Infrared spectra of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents



(a) Full XPS spectrum (b) Mn 2*p*

(c) Full XPS spectrum (d) Mn 2*p*

图 3 不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的 XPS 全谱及 Mn 2*p* 的高分辨谱

Fig. 3 Full XPS spectra of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents and high resolution spectra of Mn 2*p*

图 4 为 Bi 4*f* 的高分辨谱。由图 4 可以看出，$Cs_2NaBiCl_6$ 的结合能为 159.3 eV 和 164.7 eV 位置的峰分别对应于 Bi^{3+}的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 分裂能峰，说明 Bi 以 Bi(Ⅲ)价态离子形式存在。对比 2 组高分辨谱，掺锰后样品的 Bi 的 $4f_{7/2}$ 从 159.3 eV 变为 156.4 eV，Bi 的 $4f_{5/2}$ 峰从 164.7 eV 变为 161.7 eV，结合能变低，说明锰和$[BiCl_6]^{3-}$八面体中 Bi 发生了化学键合，这和红外光谱分析的 Bi—Cl 键的键长变大的结果一致。

2.4 UV–Vis 分析

图 5a 为摩尔比 *n*(Mn)/*n*(Bi)为 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.8 时制备的 $Cs_2NaBiCl_6$:Mn 的紫外可见漫反射光谱。从图 5a 可以看出，$Cs_2NaBiCl_6$:Mn 一系列样品在可见光范围内具有较高的反射率。图 5b 为对应的紫外可见吸收光谱，270 nm 处的宽峰被认为是 $^1S_0\rightarrow{}^3P_2$ 跃迁吸收峰，318 nm 附近及 344 nm 附近的峰被认为是 $^1S_0\rightarrow{}^3P_1$ 跃迁吸收峰，378 nm 附近的峰对应的是 $^1S_0\rightarrow{}^3P_0$ 跃迁吸收峰，其均与$[BiCl_6]^{3-}$正八面体的 $6s^2\rightarrow6s^1p^1$ 跃迁有关[1]。此外，从图 5 还可以看出，所有样品均在 450~500 nm 波长范围区间开始

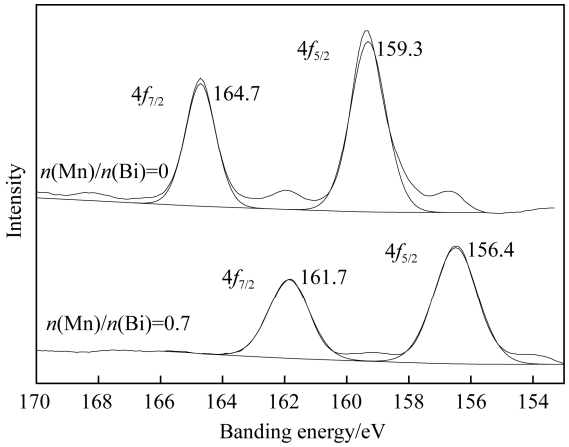
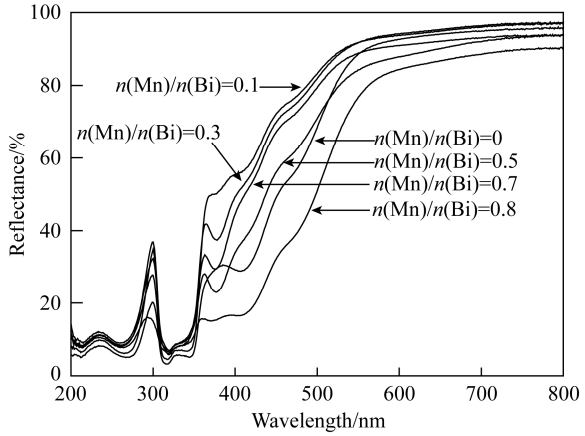
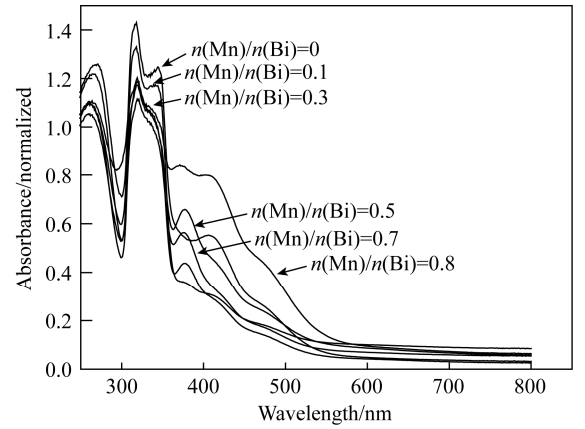


图 4 Bi 4*f* 的高分辨谱

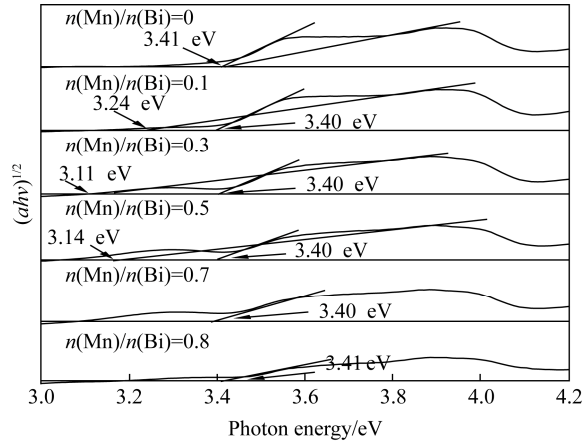
Fig. 4 High resolution spectra of Bi 4*f*



(a) UV–Vis diffuse reflectance spectra



(b) UV–Vis absorption spectra



(c) Tauc plot

图 5　不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的紫外可见漫反射光谱和吸收光谱以及 Tauc 图

Fig. 5　UV–Vis diffuse reflectance spectra and absorption spectra of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents and the Tauc plots

出现光的吸收，500 nm 以下，掺锰样品均具有较强的吸光度。为验证其带隙变化，根据 Tauc–Plot 公式(1)和公式(2)估计其带隙变化：

$$(Ahv)^{1/n} = k(hv - E_g) \tag{1}$$

$$hv = hc / \lambda \tag{2}$$

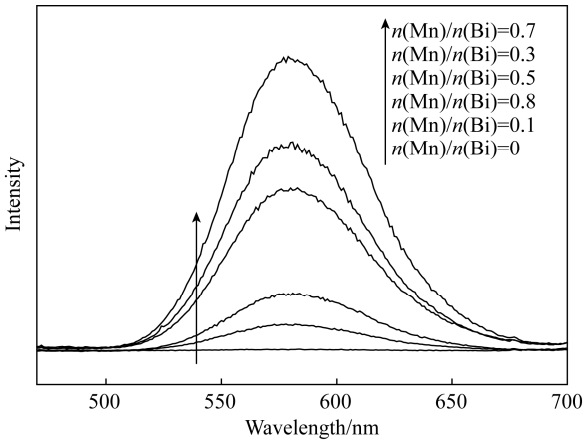
式中：A 为吸光指数；v 为光的频率；h 为 Planck 常数，6.63×10^{-34} J/s；n 为直接半导体取 n=1/2，间接半导体 n=2；c 为光速，3×10^8 m/s；λ 为光的波长；k 为常数。

k 值大小对 Eg 没有影响，因此直接以$(Ahv)^{1/n}$对 hv 作图。从图 5c 可以看出，$(Ahv)^{1/2}$对 hv 具有良好的线性关系，$Cs_2NaBiCl_6$ 表现出间接带隙半导体性质，所有样品均表现出 2 个吸收带，这是光生电子运动和晶格交换能量的结果。Tauc 图的线性区域表明了声子辅助过程，2 个吸收带分别对应于声子的吸收和发射[19]，均在 3.41 eV 处发生跃迁，恰好等于与该材料报道的 3.41 eV 间接带隙。此外，随着锰离子的掺入，图 5c 中 Tauc 图右侧的吸收边逐渐变小，当锰离子掺杂量达到最大，即 n(Mn)/n(Bi)=0.8 时右侧吸收带消失，即声子的发射基本消失，但此时该样品跃迁仍在 3.41 eV，仍为间接带隙，说明锰离子的掺入只影响声子的发射，对带隙变化影响不大。因此，在可见光下，掺锰样品与未掺锰样品呈现相同颜色。

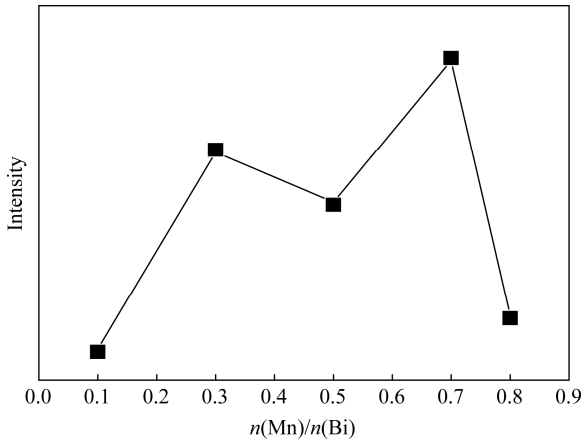
2.5　发光特性分析

图 6a 为不同锰铋摩尔比掺杂系列样品在 356 nm 紫外光激发下的发射光谱。从图 6a 可以看出，随着锰铋摩尔比的改变，样品荧光强度有明显变化，但发射光谱波形以及最佳峰位未出现较大波动，当锰铋摩尔比 n(Mn)/n(Bi)达到 0.7 时，荧光强度达到最大，之后荧光强度随着掺杂比增大而降低，出现浓度猝灭现象。

当不添加掺杂剂时，材料在 584 nm 处呈现出非常微弱的发射，这是由于缺陷点附近的 Bi^{3+}的发射造成的[20]。在紫外光照射下，未掺杂的样品见图 6a 的插图，表现出微弱的发光。掺杂了 Mn^{2+}的样品表现出橙黄色的发光，具有波长中心在 580 nm 的中等宽度的发射带如图 6a。可以确定，该发射来源自于锰 d 轨道电子从 $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ 的能级跃迁，其中 $Cs_2NaBiCl_6$ 通过$[BiCl_6]^{3-}$八面体的局域激发吸收光，并在返回基态后，将能量转移到邻近的 Mn^{2+}位点，Mn^{2+}的 d 电子发生 $^4T_1\rightarrow{}^6A_1$ 的跃迁并产生强烈的橙黄色光致发光。基质 $Cs_2NaBiCl_6$ 在 n(Mn)/n(Bi)=0.7 掺杂下，可以观察到最大的发射强度，而 Mn^{2+}含量的进一步增加可能导致 Mn–Cl–Mn 交换作用降低 PL 强度，类似于之前的文献[21]的报道。结果表明，Mn^{2+}掺杂在发射中起主要作用。图 7 的激发光谱显示了以波长 356 nm 为中心的主吸收峰，与 $^1S_0\rightarrow{}^3P_1$



(a) Emission spectra



(b) Concentration quenching

图 6 不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的发射光谱及浓度猝灭效应

Fig. 6 Emission spectra and concentration quenching effects of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents

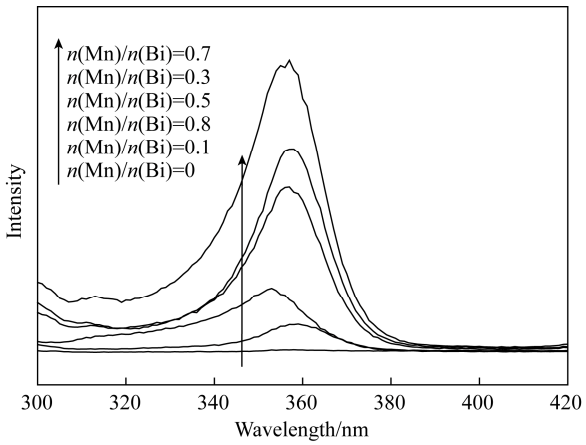


图 7 不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors with different Mn^{2+} contents

(356 nm)跃迁相关的吸收具有相当好地吻合。随着锰离子掺杂含量的增加，其主要峰位及峰形未出现较大波动，这与掺杂 Bi^{3+}的 Cs_2SnCl_6 (358→364 nm)的激发谱最强峰的波长非常相似，其中也含有局域化的$[BiCl_6]^{3-}$八面体[22]。从吸收角度来看，虽然$Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}与掺杂Bi^{3+}的有序空位钙钛矿Cs_2SnCl_6有许多相似之处，但前者是由于$Cs_2NaBiCl_6$通过对$[BiCl_6]^{3-}$八面体的局域激发吸收光，返回基态后将能量转移到Mn^{2+}位点，并发出明亮的橙黄色光。

2.6 热稳定性分析

图 8a 为通过液相反应制得的样品$Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+} (n(Mn)/n(Bi)=0.7)在 298~338 K 范围内发射光谱。由图 8a 可以看出，发射光谱特征峰位置及形状均未出现较大的波动，但由于热猝灭效应的影响，当温度上升至 315 K 时，发光强度衰减为 298 K 时的 73%，如图 8b 说明在此范围内，该荧光粉虽然有一定程度的热猝灭，但还是稳定的。为进一步探索其光色的稳定性，测试了一定温度范围内色坐标值的变化关系。由图 8b 可知，在温度 298~338 K 范围内 x 和 y 的偏差值分别为 0.023 4 和 0.012 6，这也进一步证明了该合成样品在所测试温度范围内具有较为良好的热稳定性。

除了热稳定性，量子产率(QE)是另一个重要的参数，以确定制备的样品是否适合 WLEDs 应用。基于文献[23–24]的量子产率测量和计算方法。对于$Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}荧光粉，在 356 nm 的激发波长下，测量了 n(Mn)/n(Bi)=0.1、0.3、0.7 系列量子产率值，分别为 10.9%、11.9%和 13.8%。表明当锰离子与铋离子相互交换发生同晶取代形成复合的$Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}荧光粉时，其量子产率基本保持不变。

2.7 色坐标分析

色坐标作为评价发光性能的一个重要参数，在荧光粉性能表征上有着重要意义。根据 356 nm 波长激发下的发射光谱，计算出不同锰铋摩尔比下的色坐标，详细色坐标参数如表 1 所示。

图 9 为 n(Mn)/n(Bi)=0.7 时的色坐标图，从图 9 可以看出，坐标点位于橙黄光区域，并接近国际照明委员会色度图边缘，通过式(3)可计算出样品色纯度(p_e)[25]：

$$p_e=\frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}}\times 100\% \quad (3)$$

式中：(x, y)为样品所测色坐标值，(x_d, y_d)=(0.509 6,

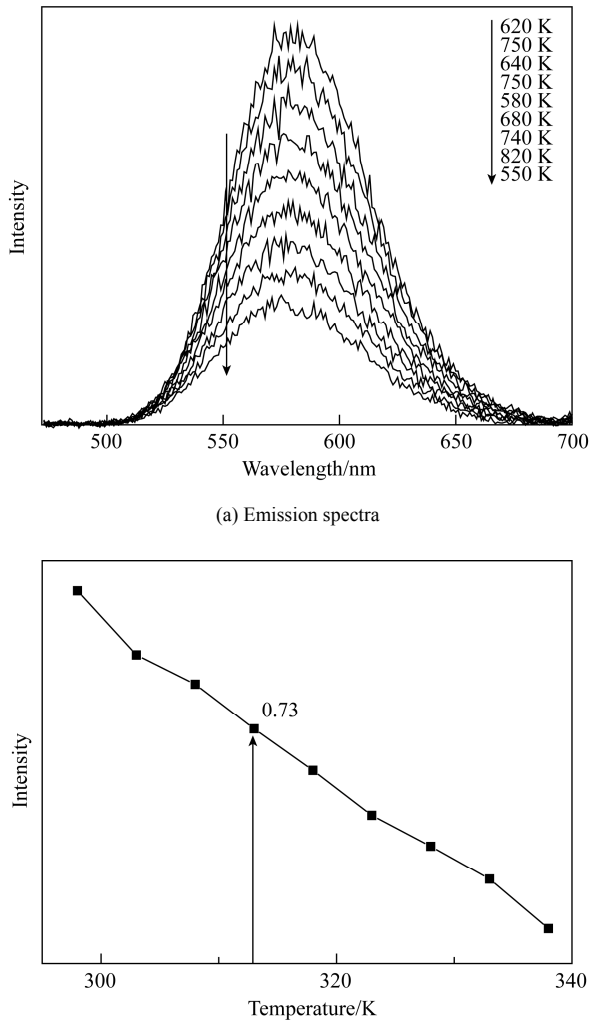


图 8　$Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}荧光粉随温度变化的发射光谱和发射强度变化以及不同温度下色坐标变化值

Fig. 8　Temperature-dependent emission spectra of $Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+} phosphors and emission strength and color coordinate change value at different temperatures

表 1　不同含量 Mn^{2+}掺杂下的 $Cs_2NaBiCl_6$ 荧光粉的色坐标

Table 1　Color coordinates of $Cs_2NaBiCl_6$ phosphors doped with different Mn^{2+} contents

Sample	CIE	
	x	y
n(Mn)/n(Bi)=0.1	0.493 7	0.485 8
n(Mn)/n(Bi)=0.3	0.504 6	0.486 9
n(Mn)/n(Bi)=0.5	0.507 3	0.484 0
n(Mn)/n(Bi)=0.7	0.508 9	0.484 0

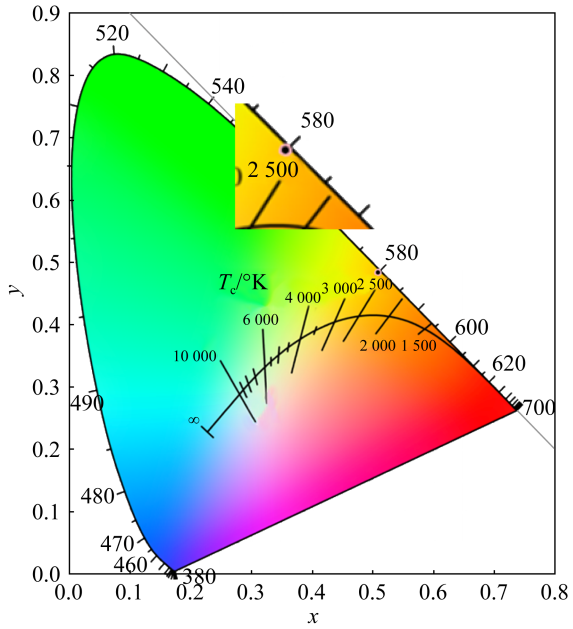


图 9　Mn^{2+}含量为 n(Mn)/n(Bi)=0.7 时荧光粉的色坐标

Fig. 9　Color coordinates of the phosphor when the content of Mn^{2+} is n(Mn)/n(Bi)=0.7

0.490 3)为主波长 578 nm 对应的单色光的色坐标，(x_i, y_i)=(0.31, 0.32)为 NTSC 标准色坐标。以 n(Mn)/n(Bi)=0.7 为例，通过计算可得色纯度为 97%，可满足白光照明要求，具有一定的应用前景。

3　结论

通过液相反应法制备了一系列 $Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+} 双钙钛矿荧光粉，结果表明：样品在 356 nm 处具有较强的吸收峰，可以被近紫外 LED 芯片有效激发，同时，基质中的 Bi^{3+}吸收近紫外光，并在返回基态后将这些能量转移到 Mn^{2+}激活剂上，继而 Mn^{2+}通过自旋禁阻的 $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁使其发出 525~700 nm 的带状光。此外，热稳定性测试及色坐标计算表明该荧光粉在给定温度范围内具有较为良好的热稳定性及较高的色纯度。由于合成具有简易性且所选试剂价格低廉等优点，因此钙钛矿 $Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}是

一种很有前途的新型橙黄色荧光粉，具有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] MAJHER J D, GRAY M B, STROM T A, et al. $Cs_2NaBiCl_6$:Mn^{2+}- a new orange-red halide double perovskite phosphor[J]. Chem Mater, 2019, 31(5): 1738–1744.

[2] NANGHA N K, NAG A. Synthesis and luminescence of Mn-doped $Cs_2AgInCl_6$ double perovskites[J]. Chem Commun (Camb), 2018, 54(41): 5205–5208.

[3] LUO J, HU M, NIU G, et al. Lead-free halide perovskites and perovskite variants as phosphors toward light-emitting applications[J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(35): 31575–31584.

[4] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, et al. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications[J]. Am Chem Soc, 2016, 138(7): 2138–2141.

[5] GRAY M B, MAJHER J D, STROM T A, ET AL. Broadband White Emission in $Cs_2AgIn_{1-x}Bi_xCl_6$ Phosphors[J]. Inorg Chem, 2019, 58(19): 13403–13410.

[6] SUN Y, GIEBINK N C, KANNO H, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices[J]. Nature, 2006, 440(7086): 908–912.

[7] 高少杰, 王智朋, 周玲玉, 等. 白色荧光粉 $Ba_2B_2O_5$:Ce^{3+}, Mn^{2+}的发光性能及能量传递[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 1021–1025.
GAO Shao Jie, WANG Zhi Peng, ZHOU Ling Yu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 1021–1025.

[8] DAHL J C, OSOWIECKI W T, CAI Y, et al. Probing the stability and band gaps of $Cs_2AgInCl_6$ and $Cs_2AgSbCl_6$ lead-free double perovskite nanocrystals[J]. Chem Mater, 2019, 31(9): 3134–3143.

[9] TRAN T T, PANELLA J R, CHAMORRO J R, et al. Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites[J]. Mater Horiz, 2017, 4(4): 688–693.

[10] VOLONAKIS G, HAGHIGHIRAD A A, MILOT R L, et al. $Cs_2InAgCl_6$: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap[J]. J Phys Chem Lett, 2017, 8(4): 772–778.

[11] ZHOU J, XIA Z, MOLOKEEV M S, et al. Composition design, optical gap and stability investigations of lead-free halide double perovskite $Cs_2AgInCl_6$[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(29): 15031–15037.

[12] ZHANG Z, SU J, HOU J, et al. Potential applications of halide double perovskite Cs_2AgInX_6 (X=Cl, Br) in flexible optoelectronics: unusual effects of uniaxial strains[J]. J Phys Chem Lett, 2019, 10(5): 1120–1125.

[13] YANG B, MAO X, HONG F, et al. Lead-free direct band gap double-perovskite nanocrystals with bright dual-color emission[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(49): 17001–17006.

[14] YANG B, CHEN J, YANG S, et al. Lead-free silver-bismuth halide double perovskite nanocrystals[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2018, 57(19): 5359–5363.

[15] ZHU D, ZITO J, PINCHETTI V, et al. Compositional tuning of carrier dynamics in $Cs_2Na_{1-x}Ag_xBiCl_6$ double-perovskite nanocrystals[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(6): 1840–1847.

[16] 于灏君, 王宝辰, 刘艳改, 等. $Sr_6La_4(SiO_4)_2(PO_4)_4O_2$: xEu^{2+}, yMn^{2+}荧光粉的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 1171–1179.
YU Haojun, WANG Baochen, LIU Yangai, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 1171–1179.

[17] DAS-ADHIKARI S, GURIA A K, PRADHAN N. Insights of doping and the photoluminescence properties of mn-doped perovskite nanocrystals[J]. Phys Chem Lett, 2019, 10: 2250–2257.

[18] 中国科学院上海有机化学研究所.化学专业数据库[DB/OL]. http://www.organchem.csdb.cn.[1978–2016].

[19] ZHOU J, RONG X, ZHANG P, et al. Manipulation of Bi^{3+}/In^{3+} transmutation and Mn^{2+}-doping effect on the structure and optical properties of double perovskite $Cs_2NaBi_{1-x}In_xCl_6$[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7(8): 1801435.

[20] VAN-DER STEEN A C, DIRKSEN G J. Luminescence and crystai growth of Cs_2NaYCl_6-Bi[J]. Chem Phys Lett, 1978, 59(1): 110–112.

[21] NAG A, CHAKRABORTY S, SARMA D D. To dope Mn^{2+} in a semiconducting nanocrystal[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(32): 10605–10611

[22] TAN Z, LI J, ZHANG C, et al. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: Photoluminescence induced by impurity doping[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(29): 1801131.

[23] FAN G D, TIAN Z C, WANG X J, et al, High quantum efficiency redemitting $K_2Gd(PO_4)(WO_4)$: Sm^{3+} phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 29: 17681–17688.

[24] XU S, LIU M, HAN H L. Synthesis, structures and luminescence properties of nine lanthanide complexes with triphenylphospine oxide and phenanthroline[J]. J Polyhedron, 2015, 85: 69–75.

[25] 樊国栋, 田孖存, 杨鑫卓, 等. Eu^{3+}/Sm^{3+}共掺 $K_2Gd(WO_4)(PO_4)$荧光粉的发光性能及热稳定性研究[J]. 中国钨业, 2018, 33(4): 74–80.
FAN Guodong, TIAN Zicun, YANG Xinzhuo, et al. China Tungsten Ind (in Chinese), 2018, 33(4): 74–80.