

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-18

过渡金属离子掺杂卤化物双钙钛矿近红外发光的研究进展

王宇桐^{1,2}, 党佩佩^{3*}, 李国岗^{4*}, 林 君^{1,2*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230026;

3. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;

4. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 过渡金属离子掺杂无铅卤化物双钙钛矿兼具无铅环保、结构柔性高与光谱可调范围广等优势, 是新一代高效近红外发光材料的重要研究方向。本文综述了过渡金属离子掺杂卤化物双钙钛矿近红外发光的研究进展, 首先阐明了金属卤化物双钙钛矿的结构与光学性质; 随后按照电子构型分类, 详细阐述了卤化物双钙钛矿中 d^3 与 d^2 电子构型体系的发光机制、光谱特征及研究现状; 接着总结了组分取代工程、能量传递、价态调控三类发光性能调控策略及其作用机理; 之后介绍了该类材料在生物成像、夜视照明及无损检测领域的典型应用; 最后分析了当前研究面临的挑战, 并对未来发展方向进行了展望, 以期高效近红外发光材料的设计与应用提供参考。

关 键 词: 过渡金属离子; 金属卤化物双钙钛矿; 近红外发光; 性能调控

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260257

CSTR: 32170.14.CJL.20260257

Recent Progress in Near-Infrared Luminescence of Transition Metal Ion-Doped Halide Double Perovskites

WANG Yutong^{1,2}, DANG Peipei^{3*}, LI Guogang^{4*}, LIN Jun^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

4. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

* Corresponding Authors, E-mail: ppdang@hfut.edu.cn; ggli@cug.edu.cn; jlin@ciac.ac.cn

Abstract: Transition metal ion-doped lead-free halide double perovskites feature a lead-free, environmentally benign composition, high structural flexibility, and broad spectral tunability, and have emerged as a pivotal research direction for next-generation high-efficiency near-infrared (NIR) luminescent materials. This review systematically summarizes the research progress on NIR luminescence in transition metal ion-doped halide double perovskites. First, the crystal structures and fundamental optical properties of metal halide double perovskites are elucidated. Subsequently, the luminescence mechanisms, spectral characteristics, and recent advances of d^3 and d^2 electronic configuration systems in halide double perovskites are elaborated in detail. Then, three performance optimization strategies, compositional substitution engineering, energy transfer, and valence state regulation, are summarized along with their underlying mechanisms. Afterwards, typical applications of these NIR luminescent materials in biological imaging, night-vision illumination, and non-destructive testing are introduced. Finally, the challenges confronting current research are analyzed, and outlooks for future development directions are proposed, aiming to provide references for the rational design and application expansion of high-efficiency NIR luminescent materials.

收稿日期: 2026-XX-XX; 修订日期: 2026-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(52672182, 12304461, U25A20235, 12374386)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (52672182, 12304461, U25A20235, 12374386)

Keywords: Transition metal ions; Metal halide double perovskites; NIR luminescence; Performance regulation

1 引 言

近红外光(Near-infrared, NIR, 700~1700 nm)因具有生物组织穿透深度大、背景荧光干扰低、无电离辐射、人眼不可见等特性,在生物医学成像^[1, 2]、食品成分分析及质量检测^[3, 4]、防伪^[5, 6]、夜视^[7, 8]、温度传感^[5, 9, 10]等领域有广泛应用。近年来,荧光转换型近红外发光二极管(NIR pc-LED)凭借其节能高效、寿命长、光谱可设计及集成度高等优势,逐渐取代传统光源成为下一代近红外照明与检测系统的核心^[11, 12], NIR pc-LED器件主要由蓝光或近紫外LED芯片和无机近红外发光材料组成,因此, NIR 发光材料的光致发光特性对 NIR pc-LED器件的照明质量有重要影响^[13-16]。

目前商用近红外发光材料多以稀土离子掺杂氧化物或氟化物为主^[17, 18],但由于其宇称禁阻的f-f跃迁导致其发射光谱尖锐、吸收带窄^[19-21],难以满足宽带近红外光谱检测的需求,且稀土资源稀缺、价格昂贵,限制了其大规模应用。相比之下,过渡金属(Transition Metal, TM)离子具有未填满的价d轨道,其d-d电子跃迁可产生覆盖600~1700 nm的宽带近红外发射^[12, 22, 23],且光谱可通过晶体场工程精准调控,过渡金属离子(如Cr³⁺、Mo⁴⁺、W⁴⁺等)已成为极具潜力的近红外发光激活剂^[24]。金属卤化物钙钛矿(Metal halide perovskites, MHPs)材料因其制造成本低、可溶液加工以及优异的光电性能而备受关注^[25-28],然而,传统铅基MHPs普遍存在

环境稳定性差、铅元素具有生物毒性等固有缺陷,限制了其实际应用^[29]。在此背景下,兼具无铅组分与高结构柔性的金属卤化物双钙钛矿(Metal halide double perovskites, MHDPs)逐渐显现出作为发光基质的独特优势^[30],其能与TM离子较好的结合,实现高效近红外发光。基于此,本文系统梳理了TM离子掺杂MHDPs近红外发光的研究进展,阐明其发光机理,总结性能优化策略,介绍典型应用场景,并分析现存问题与未来发展方向,有望为该领域的进一步发展提供参考。

2 MHDPs的晶体结构与发光特性

MHDPs的化学式一般可以表示为A₂B'B^{III}X₆,其晶体通常是立方Pm-3m空间群,是由共享顶点的M-X八面体构成的阴离子晶格构成的,较小的A位阳离子位于晶格空位中^[31]。其中A位点通常被+1价金属阳离子(例如Cs⁺、Rb⁺)所占据,B位点分别被一个+1价金属离子(如Na⁺、Ag⁺、K⁺)和一个+3价金属离子(如Bi³⁺、In³⁺、RE³⁺)占据形成^[32, 33];B位点还可以被一个+4价金属离子(如Zr⁴⁺、Sn⁴⁺、Hf⁴⁺)占据形成A₂B^{IV}X₆空位有序双钙钛矿结构^[34, 35],X代表卤素阴离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻)。图1中列举了典型组成化合物的示例,如Cs₂NaInCl₆、Cs₂SnCl₆等,实际双钙钛矿体系不限于此。MHDPs具有高度的结构灵活性,通过改变A、B及X位点的离子可以改变其晶体结构、维度及能带结构^[25, 36, 37],为离子掺杂和发光性质调控提供了丰富的设计空间。

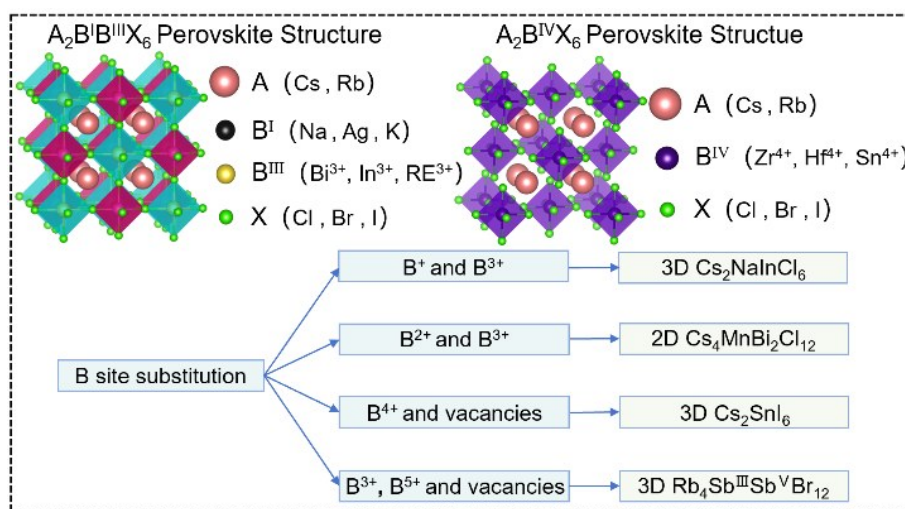


图1 MHDPs的晶体结构及其设计示意图。

Fig. 1 The schematic of the crystal structure and design principles of MHDPs.

MHDPs 的发光特性可分为两类: 以自由激子 (FEs) 为主导的窄带发射及以自陷激子 (STEs) 为主导的宽带发射^[38]。在低维/畸变金属卤化物钙

钛矿中, 显著的晶格畸变、强量子限制效应以及强激子-晶格耦合相互作用, 促使电子-空穴对迅速自陷, 从而形成 STEs, 具体过程如图 2a 所示。

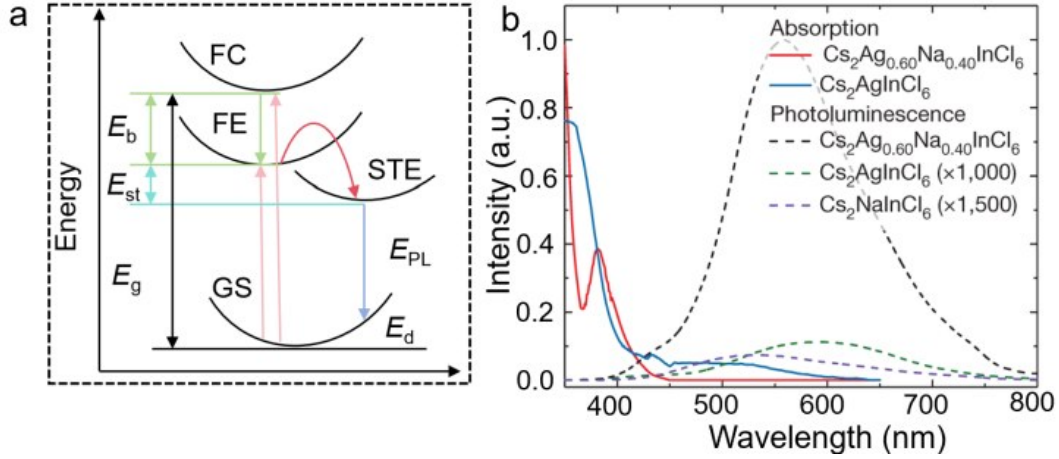


图2 (a) FEs 和 STEs 形成示意图; (b) $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的吸收(实线)和发射(虚线)光谱图。

Fig. 2 (a) The schematic of the formation of FEs and STE. (b) Abs and PL spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$.

作为局域化激子, STEs 的辐射复合伴随着晶格弛豫, 产生半高宽 (Full width at half maximum, FWHM) 通常超过 100 nm 的宽带发光, 此外, 较大的斯托克斯位移 (Stokes shift > 150 nm) 有利于降低自吸收^[39, 40]。例如, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 具有强烈的电子-声子耦合, 在激发态下, 激子不可避免地会与频率为 17 meV 的声子本征模式耦合, 从而导致显著的 Jahn-Teller 晶格畸变, 诱导形成 STEs, 发射光谱覆盖 400~800 nm 的全可见光范围(图 2b)^[41]。除了这类双钙钛矿中 STEs 主导的可见光宽带发射外, 在杂化锡基碘化钙钛矿中, 通过 Cs^+ 逐步取代有机甲胺 (MA^+) 阳离子调控八面体结构, $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SnI}_3$ 可在 900~950 nm 范围内呈现可调谐的近红外发光^[42]。

3 MHDPs 中 TM 离子 NIR 发光特性

3.1 d^3 电子构型

铬 (Cr) 是元素周期表过渡金属中的一个重要元素, Cr^{3+} 的电子构型为 $[\text{Ar}]3d^3$, 其掺杂的 MHDPs 因其可调控的宽带 NIR 发射 (650-1350 nm), 作为有前景的 NIR 发光材料而受到广泛关注^[43, 44]。

Cr^{3+} 的 NIR 发射源于其 3d 轨道内的 d-d 电子跃迁。在自由离子状态下, Cr^{3+} 的 3d 轨道呈现五重能量简并^[45], 如图 3a 所示, 当 Cr^{3+} 离子处于卤化物双钙钛矿基质中卤素 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) 离子形成的 O_h 对称性的六配位结构 (八面体场) 中时, 配位原子的静电相互作用会使 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2 简并轨道分裂为二重简并能级 e_g 和三重简并能级

t_{2g} 。其中前者由 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2 简并轨道构成, 后者由 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 简并轨道构成^[46]。由于 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道的电子云不指向配位原子, 而 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2 轨道的电子云指向配位原子。因此, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2 轨道与配位原子的相互作用强于 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道与配位原子的相互作用, 这使得 e_g 能级的能量高于 t_{2g} 能级。 e_g 能级和 t_{2g} 能级之间的能级差异被称为晶体场分裂能, 二者的能量差为 $10D_q$ ^[44, 47, 48]。晶体场分裂能决定晶体场强 D_q 的大小, Cr^{3+} 离子的吸收和发射直接受到 D_q 的影响^[43]。

Cr^{3+} 的 NIR 发射来源于两种截然不同的电子跃迁: 自旋禁阻的 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁 (产生锐线发射), 以及自旋允许的 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁 (产生宽带发射)^[49]。 2E_g 和 ${}^4T_{2g}$ 激发态的相对能量位置直接决定了 Cr^{3+} 的发射特征, 这一关系可通过田边-菅野 (Tanabe-Sugano, T-S) 能级图进行定量描述 (图 3b), 其中晶体场强度与拉卡 (Racah) 参数^[50]的比值 (D_q/B) 是核心度量指标, 晶体场分裂的强度可表示为^[51-54]:

$$D_q = \frac{ze^2r^4}{6R^5} \quad (1)$$

式中, D_q 为晶体场强 (CFS), z 、 e 、 r 、 R 分别为阴离子价态、电荷、d 波函数半径、中心离子与配体之间的距离。影响 D_q 值以及吸收和发射波长的另一个重要因素是中心离子与配体的接近程度。 D_q 与 Cr^{3+} 和其配位阴离子之间键长的五次方成反比, 这意味着 Cr-X 键长的增加会导致晶体场强度

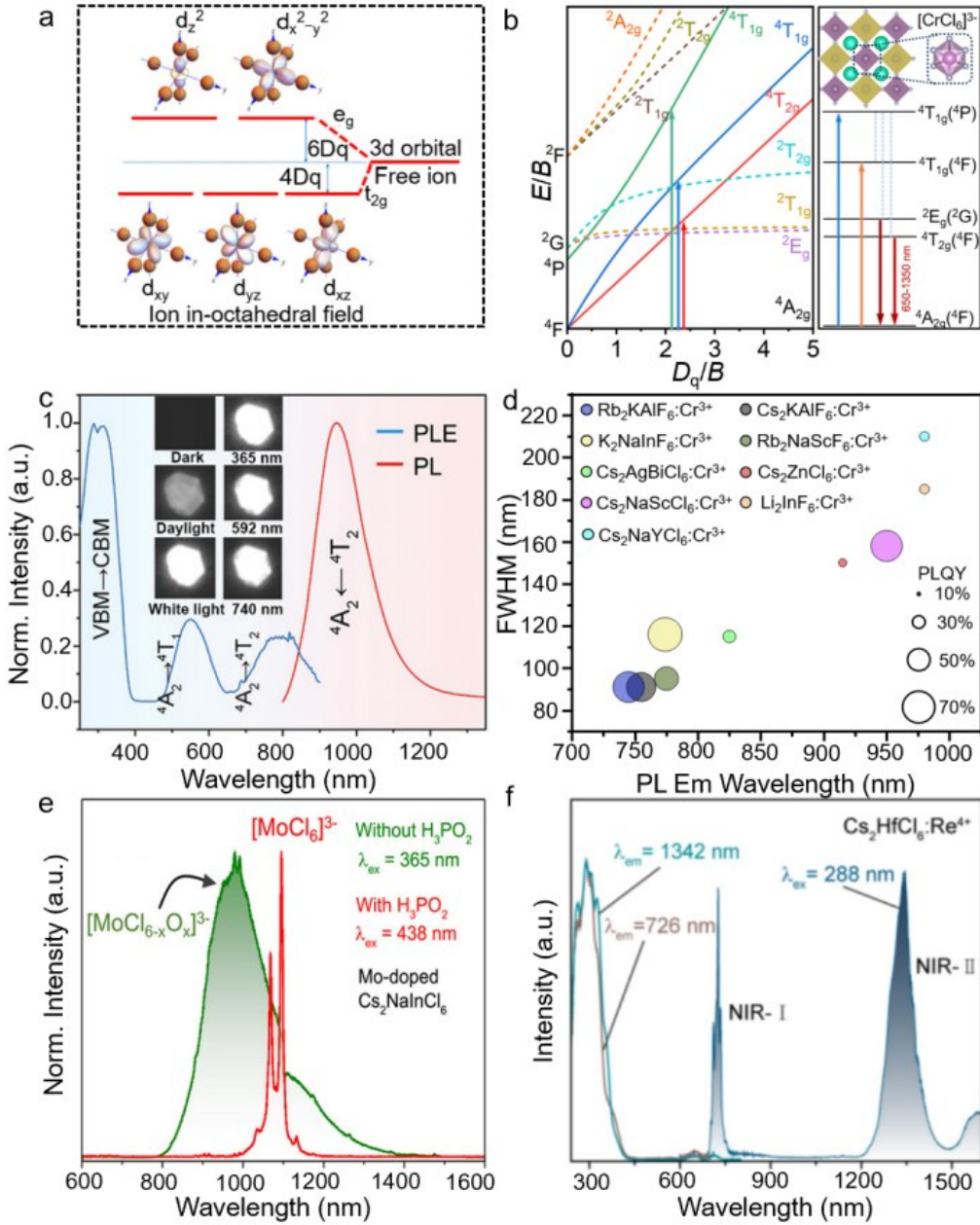


图3 (a) Cr³⁺的3d轨道在八面体场中分裂示意图;(b) 3d³电子构型的T-S能级图;(c) Cs₂NaScCl₆:Cr³⁺的PL和PLE光谱图;(d) Cr³⁺掺杂的MHPDs的发射峰值、FWHM和量子效率比较;(e) Cs₂NaInCl₆:Mo³⁺的PL光谱图;(f) Cs₂HfCl₆:Re⁴⁺的PL和PLE光谱图。

Fig. 3 (a) The schematic of the splitting of Cr³⁺ 3d orbitals in an octahedral crystal field. (b) Tanabe - Sugano energy level diagram for the d³ electronic configuration. (c) PL and PLE spectra of Cs₂NaScCl₆:Cr³⁺. (d) Comparison of peak emission wavelength, FWHM, and PLQY of Cr³⁺-doped MHPDs. (e) PL spectra of Cs₂NaInCl₆:Mo³⁺. (f) PL and PLE spectra of Cs₂HfCl₆:Re⁴⁺.

的降低。

Dq/B 值可以估算如下^[55, 56]:

$$10D_q = E_a(4T_{2g}),$$

$$D_q/B = \frac{15(x-8)}{x^2-10x}, \#(2)$$

$$D_q \cdot x = E_a(4T_{1g}) - E_a(4T_{2g})$$

其中 $E_a(4T_{2g})$ 和 $E_a(4T_{1g})$ 分别是 $4T_{2g}$ 和 $4T_{1g}$ 能级的能量位置。

对于 Cr³⁺, $D_q/B = 2.3$ 被广泛认可为强、弱晶体场的临界分界值(当 $B/C = 5$ 时),在强晶体场中 ($D_q/B > 2.3$), $2E_g$ 能级为最低激发态,因此锐线型的 $2E_g \rightarrow 4A_{2g}$ 跃迁在发射中占主导地位。相反,

在弱晶体场中($D_q/B < 2.3$), ${}^4T_{2g}$ 能级成为最低激发态, 进而使 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁产生的宽带发射成为主导^[57-61]。这一理论框架为 Cr^{3+} 掺杂宽带 NIR 发光材料的理性设计提供了定量指导准则^[62], 并在 MHDPs 体系中得到了广泛验证, Wang 等人^[63]通过水热法合成的 Cr^{3+} 掺杂 $Cs_2NaScCl_6$ 近红外发光材料, 其 D_q/B 值约为 2.22, 处于临界值以下的弱晶体场环境, 如图 3c 所示, 在紫外/可见光激发下实现 800~1200 nm 超宽带 NIR 发射, 发射峰为 950 nm、FWHM 达 158 nm, 最高光致发光量子产率 (PLQY) 达 64.2%。Song 等人^[64]合成了具有极弱晶体场环境的 $LiInF_4:Cr^{3+}$ 荧光材料, 其 D_q/B 值低至 1.38, 在 470 nm 蓝光激发下, 该材料产生覆盖 700~1400 nm 的超宽带 NIR 发射, 峰值波长 980 nm, FWHM 达 210 nm。

Cr^{3+} 的 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 宽带发射的光谱带宽、Stokes shift 与热稳定性, 本质上由电子-声子耦合 (Electron-phonon coupling, EPC) 强度决定, 其强弱可通过 Huang-Rhys 因子 S 定量表征^[65]:

$$FWHM = 2.36 \sqrt{S} h\nu \sqrt{\coth \frac{h\nu}{2kT}} \quad (3)$$

式中, $h\nu$ 表示声子频率, T 是开尔文温度, S 是 Huang-Rhys 参数, k 是玻尔兹曼常数。 S 值越大, 代表激发态与基态的平衡构型偏移越大, EPC 越强, 发射光谱的 FWHM 越宽、Stokes shift 越大。

不同于氧化物基质的刚性晶格, MHDPs 的软晶格使 Cr^{3+} 发光中心普遍具有更大的 S 值, 这也是 Cr^{3+} 掺杂的 MHDPs 可实现超宽带 NIR 发射的核心原因^[66]。图 3d 列出 Cr^{3+} 掺杂的部分 MHDPs 的发射峰值、FWHMs 和 PLQYs。在 $Cs_3BiCl_6:Cr^{3+}, Sb^{3+}$ 准二维体系中, Cr^{3+} 发光中心的 S 值可达 12.45, 对应发射的 FWHM 超 150 nm^[67]。但强 EPC 同时会加剧热激活非辐射跃迁, 导致材料的发光热猝灭效应更显著, 成为效率与带宽兼顾的核心矛盾, Cr^{3+} 掺杂的氟化物钙钛矿具有优异的抗热猝灭发光特性^[68-70]。

钼 (Mo) 是元素周期表第五周期 VIB 族过渡金属元素, 其电子构型为 $[Kr]4d^55s^1$, 主要以三价钼和四价钼两种形式存在。在 MHDPs 八面体配体场中, Mo^{3+} 和 Mo^{4+} 可表现出 NIR-I 和 NIR-II 发射^[71, 72]。与 Cr^{3+} 的 3d 轨道相比, Mo^{3+} 的 4d 轨道径向扩展更显著、电子云弥散性更强, 与配体轨道的重叠程度更高, 金属-配体键的共价性更强, 不仅对局域配体场环境的变化更敏感, 还具备更强的自旋-轨道耦合效应, 可实现 Cr^{3+} 体系难以覆盖的

NIR-II 超宽带发射^[73-75]。因此, 钼离子已成为宽带近红外发射卤化物双钙钛矿材料中特别有前景的激活剂^[75]。 Mo^{3+} 的电子构型为 $[Kr]4d^3$, 在八面体晶体场作用下, 由于强的自旋-轨道耦合, 其 4d 轨道会进一步分裂为 Γ_7 、 Γ_8 等子能级, 为多重辐射跃迁提供了基础。其近红外发射分别源于磁允许的 $\Gamma_8 ({}^2T_{1g}) \rightarrow \Gamma_8 ({}^4A_{2g})$ 跃迁 (宽带发射), 发射波长主要集中在 NIR-II, 是 Mo^{3+} 最具应用价值的发光模式, 以及高能激发态 $\Gamma_7 ({}^2T_{2g}) \rightarrow$ 基态 $\Gamma_8 ({}^4A_{2g})$ 的自旋允许跃迁, 还有低温下存在的两个激发态能级之间的辐射跃迁 $\Gamma_7 ({}^2T_{2g}) \rightarrow \Gamma_8 ({}^2T_{1g})$ 和自旋禁阻的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁 (锐线发射), 这两种发射在 MHDPs 体系中极少出现^[71, 72, 76]。 Mo^{3+} 在卤化物体系中易被氧化为 Mo^{4+} 甚至是 Mo^{5+}/Mo^{6+} , 价态稳定化是该体系的核心难点, 目前研究主要集中在含三价 B 位阳离子的双钙钛矿体系 (如 $Cs_2NaInCl_6$), Mo^{3+} 可等价取代 In^{3+} 的八面体格位, 减少电荷失衡导致的缺陷与价态波动。如图 3e 所示, $Cs_2NaInCl_6:Mo^{3+}$ 显示出 1095 nm 的窄带 NIR 发射, 这种超窄 d-d 发射可以通过内构型自旋翻转 (ICSF) 转变来解释, 其基态 ${}^4A_{2g}$ 含 3 个未成对电子的自旋四重态, 激发态 ${}^2T_{1g}/{}^2E_g$ 为发生自旋翻转后含 1 个未成对电子的自旋二重态, 由于基态与激发态的电子构型 (t_{2g}^3) 完全一致, 二者的 Mo-Cl 键长、势能面平衡位置几乎完全重合, 电子云分布无变化, 电子-声子耦合作用极弱, 因此最终发射呈现类稀土 f-f 跃迁的超窄锐线特征^[77-79]。

Re^{4+} 的电子构型为 $[Xe]4f^{14}5d^3$, 其 5d 轨道在八面体配位晶体场中分裂为三重简并的 t_{2g} 轨道和二重简并的 e_g 轨道, 基态为全充满 t_{2g} 轨道的 ${}^4A_{2g}$; 最低激发态为自旋翻转的 2E_g 、 ${}^2T_{1g}$ 、 ${}^2T_{2g}$, 均来自 $(t_{2g})^3$ 电子组态。 Re 的原子质量大, 自旋-轨道耦合效应极强, 也进一步将轨道简并的能级分裂为多个子能级: ${}^2T_{2g}$ 能级分裂为 Γ_8 和 Γ_7 两个子能级; ${}^2T_{1g}$ 能级分裂为 Γ_6 和 Γ_8 两个子能级, 这是其能产生多峰跨波段 NIR 发射的根本原因^[80]。Fan 等人^[81]将 Re^{4+} 掺杂到零维空位有序双钙钛矿 Cs_2HfCl_6 中, 如图 3f 所示, 在 288 nm 紫外光激发下实现了覆盖 700~1700 nm 的超宽范围的 NIR 发光, 726 nm 处的 NIR-I 发光归属于 $\Gamma_7 ({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁, 1342 nm 处的 NIR-II 发光归属于 $\Gamma_8 ({}^2T_{1g}) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁。通过对 726 nm 和 1342 nm 两个中心波长的监测, 得到了两个延伸到 450 nm 的不对称激发带, 这种宽激

发带主要归因于 $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ 的电荷转移跃迁和 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 跃迁的叠加。类似地, Re^{4+} 在 Cs_2ZrCl_6 中, 在290 nm紫外光的激发下, 不仅产生了729 nm的 NIR-I 区和1340 nm的 NIR-II 区发射, 还产生了源于 $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ 的跃迁的1640 nm的 NIR-II 区发射^[82]。

3.2 d^2 电子构型

Mo^{4+} 为 $4d^2$ 电子构型, 在MHDPs八面体 O_h

对称配位场中晶体场分裂可以用经典的T-S能级图表示, 其基态为 $^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, 激发态包括 $^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ 、 $^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ 、 $^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ 等自旋三重态能级, 以及自旋单重态能级(图4a)^[34, 53]。其NIR发光主要来源于自旋允许的 $^3\text{T}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ 特征d-d电子跃迁, 在MHDPs体系中表现为900~1300 nm的 NIR 宽带发射^[83, 84]。

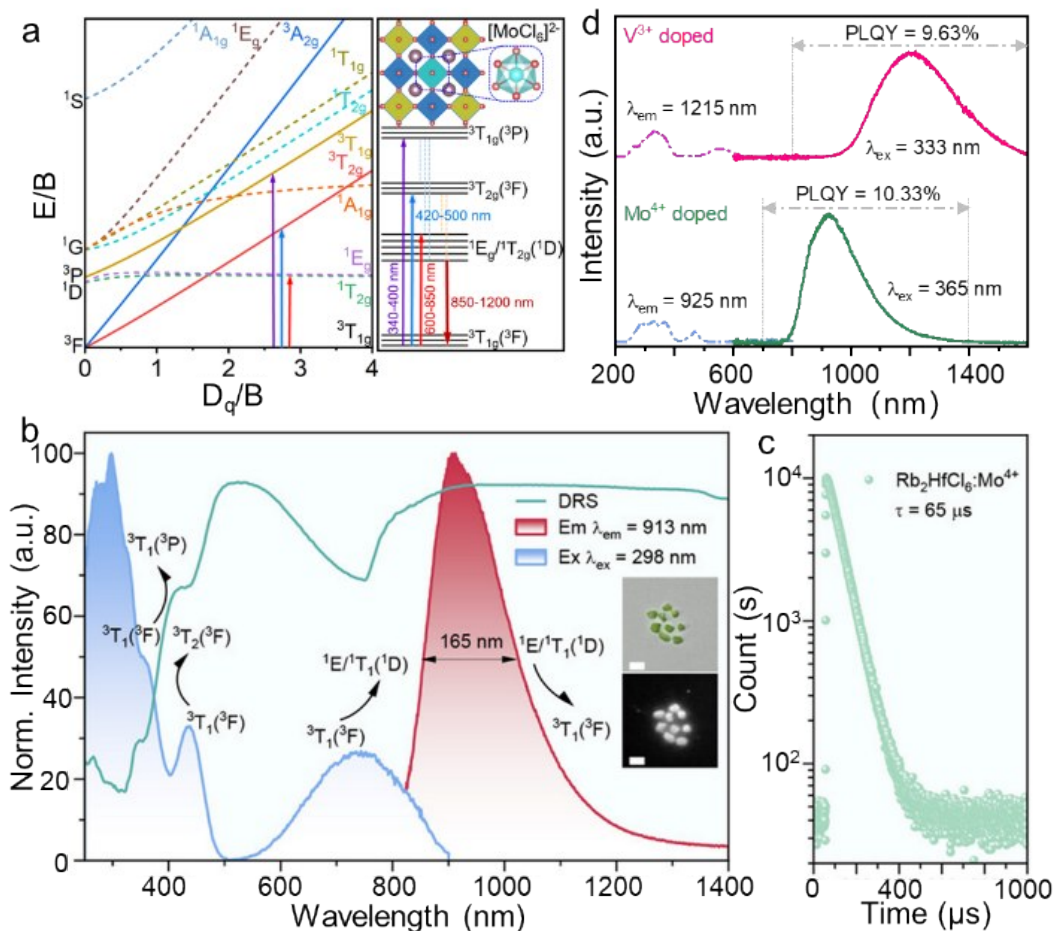


图4 (a) $4d^2$ 电子构型的T-S能级图;(b) $\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ 的PL和PLE光谱图;(c) $\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ 的荧光寿命衰减曲线;(d) $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{V}^{3+}, \text{Mo}^{4+}$ 的PL和PLE光谱图。

Fig. 4 (a) Tanabe - Sugano energy level diagram for the $4d^2$ electronic configuration. (b) PL and PLE spectra of $\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$. (c) PL decay curve of $\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$. (d) PL and PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{V}^{3+}, \text{Mo}^{4+}$.

$\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ 在298 nm紫外光激发下实现了800~1200 nm宽带近红外发射(图4b), FWHM为165 nm, Stokes shift仅0.3 eV, 在913 nm处监测到的寿命为65 μs (图4c), 进一步证明了NIR发射来源于 Mo^{4+} 离子的d-d电子跃迁。同时, 该体系保持了80.7%的内量子效率, 在746 nm红光激发下获得了94.9%的高内量子效率^[85]。

除了已被广泛研究的 Mo^{4+} 离子, d^2 电子构型的 V^{3+} 、 W^{4+} , 因其独特的电子结构和光学特性, 近

年来也成为卤化物钙钛矿近红外发光材料的重要研究方向。例如, Zhu等人^[86]报道了 $\text{V}^{3+}, \text{Mo}^{4+}$ 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿体系, 在333 nm和365 nm紫外光激发下, 分别实现了中心波长1215 nm(V^{3+} , FWHM = 306 nm)的 NIR-II 发射和925 nm(Mo^{4+} , FWHM = 207 nm)的 NIR-I 发射, 两种离子的 NIR 宽带发射均来源于 $^1\text{E}_g(\text{D})/^1\text{T}_{2g}(\text{D}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ 的d-d电子跃迁, PLQY分别达9.63%和10.33%(图4d)。Ding等人^[87]报道了一种 W^{4+} 掺杂的四

重卤化物钙钛矿 $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ 新型近红外发光材料,通过构建 $[\text{BiCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{MnCl}_6]^{4-} \rightarrow [\text{WCl}_6]^{2-}$ 的能量转移通道,使最优 $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}:\text{W}^{4+}$ 样品在 360 nm 紫外光激发下产生峰值 910 nm、FWHM 为 181 nm、且覆盖 800~1300 nm 的宽带 NIR 发射,室温下 NIR 内量子效率达 69%、外量子效率达 55%,远高于传统 Cr^{3+} 掺杂体系,基于其制备的 NIR pc-LED 可实现夜视成像与液体成分无损检测。

d^3 与 d^2 两类电子构型体系在 MHDPs 中的 NIR

发光特性存在典型差异: d^3 体系覆盖波段更宽, Cr^{3+} (650~1350 nm) 与 Re^{4+} (700~1700 nm) 可跨 NIR-I 与 NIR-II 区,而 d^2 体系的 Mo^{4+} (900~1300 nm) 与 W^{4+} (800~1300 nm) 发射带相对集中在中近红外区域,仅 V^{3+} 可延伸至 1215 nm,但部分体系的量子效率(>80%)显著优于多数 Cr^{3+} 掺杂体系,且 Stokes shift 更小。上述差异表明, d^2 体系在效率方面具有一定优势,而 d^3 体系在光谱拓展方面表现更为突出,但两类体系在 MHDPs 基质中的构效关系仍需更多系统研究加以明晰。

表 1 d^3 与 d^2 电子构型的 TM 在 MHDPs 中的 NIR 发光特性比较。

Tab. 1 Comparison of NIR luminescence properties of TM with d^3 and d^2 electronic configurations in MHDPs.

Matrix	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	PLQY	Refs.
$\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Cr}^{3+}$	280, 550, 790	950	158	64.2%	[63]
$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Mo}^{3+}$	438	1095	4.3		[77]
$\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Re}^{4+}$	288	726, 1342	80	91.88%	[81]
$\text{Rb}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$		298, 354, 437, 746	913	165	94.9% [85]
$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{V}^{3+}$	333	1215	306	9.63%	[86]
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}:\text{W}^{4+}$	360, 430, 530	910	181	69%	[87]

4 MHDPs 中 NIR 发光性能调控策略

4.1 组分取代策略

由于 NIR pc-LED 的各种实际应用,高效率 NIR 发光材料引起了广泛关注。TM 离子掺杂材料的发光效率从根本上受到 d-d 电子跃迁的奇偶禁止特性的限制,这导致了较弱的蓝光吸收,从而导致了较低的量子效率。TM 原子具有未填满的价 d 轨道 d^n ($0 < n < 10$),当这些原子经历电子损失时,存在于未占据的 d 壳层中的电子被完全暴露,导致对周围配位环境的灵敏度提高。因此,可以通过调节 MHDPs 的 B 位阳离子和卤素位阴离子组成,来调控其 TM 离子的 NIR 发光的波长、带宽、量子效率和热稳定性。

Zhang 等人^[88]通过热注入法成功制备了 Cr^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 纳米晶,受 d-d 电子跃迁的宇称禁阻特性与纳米晶表面非辐射复合的共同限制, $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 的 PLQY 仅为 5.8%。采用 B 位 Na^+ 部分取代 Ag^+ 的组分取代策略,对 Cr^{3+} 的局域配位环境进行调控,可有效提升 PLQY。如图 5a 所示,随着 Na^+ 取代比例的提高,导致 $^4\text{T}_2$ 能级升高,晶格收缩使得 Cr^{3+} 周围的晶体场强度逐渐增大,实现发射波长从 998 nm 到 958 nm 的连续蓝移;与此同时, Na^+ 引入降低了非辐射复合损耗,同时通过改变晶格对称性弛豫了宇称禁阻限制,如图 5b 所示, $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 体系中将 PLQY 提升至 19.7%,

较初始组分提升 3 倍以上;FWHM 值在 165~195 nm 范围内变化,大的 FWHM 表现出强电子-声子耦合。该工作证实了 B 位阳离子组分调控是优化 TM 离子掺杂 MHDPs 材料 NIR 发光性能的有效途径。

Li 等人^[89]报道了 Mo^{4+} 掺杂的零维卤化物双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6$,如图 5c 所示,在 395 nm 近紫外光激发下,实现了中心波长 970 nm、FWHM 为 170 nm 的宽带 NIR 发射。通过 Br^- 部分取代 Cl^- 的阴离子调控策略弛豫 d-d 电子跃迁的宇称禁阻,如图 5d 所示,与 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ 的内量子效率 (Internal quantum efficiency, IQE) = 53.3%,吸收效率 (Absorption efficiency, AE) = 48.4%,外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) = 25.8% 相比,优化后的 $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ 表现出 66.9% 的 IQE 和 63% 的 AE,从而实现了 ~42% 的优异 EQE。值得注意的是,虽然通过提高 Mo^{4+} 浓度也可大幅增强 AE,但会因浓度淬灭而牺牲 IQE。同时,Br 取代能够改善材料的耐热性和抗紫外老化性能,在 150 °C 高温下仍能保持 67% 的初始发光强度,该研究验证了阴离子调控对 TM 离子 NIR 发光性能的调控作用。

4.2 能量传递策略

共掺杂是调控 TM 离子掺杂 MHDPs 材料 NIR 发光性能的核心策略,主要通过构建 ns^2 组态离子

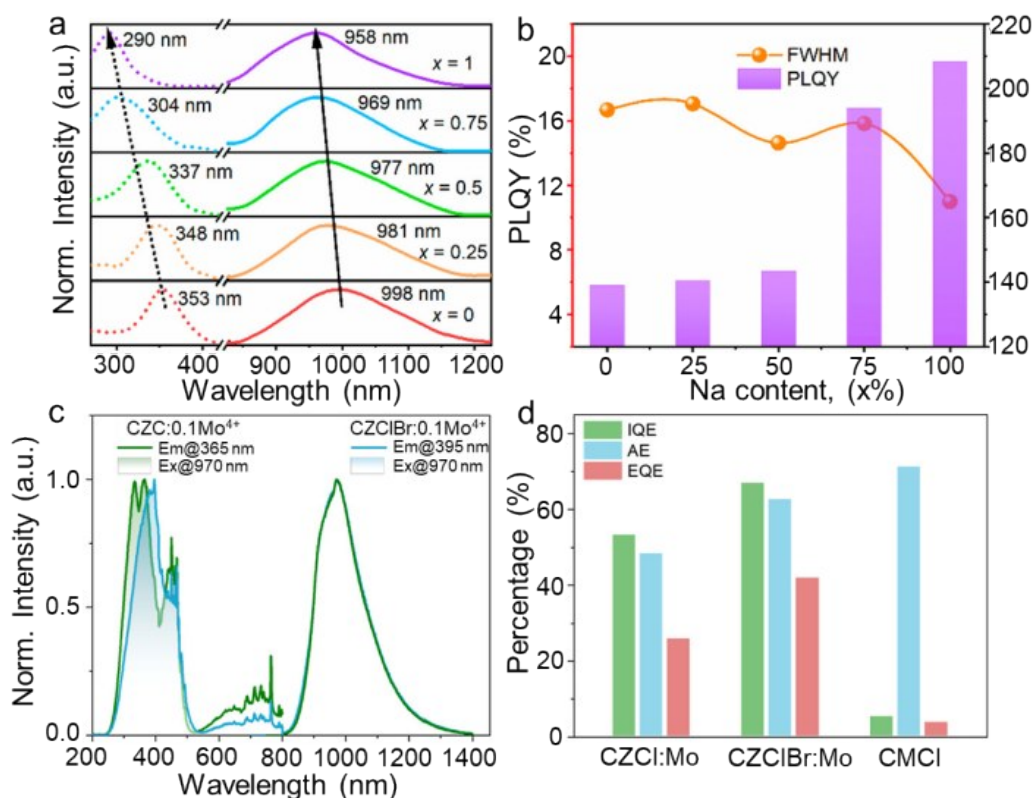


图5 (a) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{InCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ NCs 的 PL 和 PLE 光谱图; (b) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{InCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ NCs 的 PLQY 和 FWHM 值; (c) $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ 和 $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ 的 PL 和 PLE 光谱图; (d) $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:0.1\text{Mo}^{4+}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ 和 Cs_2MoCl_6 的 AE, IQE 和 EQE 值。

Fig. 5 (a) PL and PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{InCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ NCs. (b) PLQY and FWHM values of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{InCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ NCs. (c) PL and PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:0.1\text{Mo}^{4+}$ and $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6:0.1\text{Mo}^{4+}$. (d) AE, IQE and EQE values of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:0.1\text{Mo}^{4+}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl},\text{Br})_6:0.1\text{Mo}^{4+}$, and Cs_2MoCl_6 .

(Sb^{3+} 、 Bi^{3+})、TM 离子及稀土离子(Ln^{3+} : Ce^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 等)之间的能量传递通道,实现发射波长、效率、热稳定性及激发范围的多维度优化。

ns^2 组态离子(Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+})通常作为敏化剂(S)共掺到基质晶格中,不仅可以增强具有弱吸收的 TM 离子的 NIR 发光,还能实现可见光到 NIR 全光谱覆盖发光。例如,Zhao 等人^[90]在 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 中构建了 $\text{Sb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂体系,如图 6a-6c 所示,引入 Sb^{3+} 之后,体系激发光谱增加了 310 nm 处 Sb^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 特征吸收跃迁(图 6b)。

在 310 nm 紫外光激发下,基于 Sb^{3+} 的 STEs 向 Cr^{3+} 的能量传递,随着 Cr^{3+} 掺杂浓度从 0% 逐步升高至 15%, Cr^{3+} 在 950 nm 处的 NIR 发射强度单调上升,STEs 蓝光(350~600 nm)发射强度持续下降,且其荧光寿命也逐步缩短,验证了 STEs 向 Cr^{3+} 的高效非辐射能量传递过程。当 Cr^{3+} 浓度超过 15% 后,浓度猝灭效应导致发射强度下降(图 6c)。15% 为该体系的最优 Cr^{3+} 掺杂比例,NIR 发射的 PLQY 为

13.3%,蓝光发射的 PLQY 为 11.3%。

Li 等人^[34]在 Cs_2SnCl_6 双钙钛矿中构建了 $\text{Te}^{4+}/\text{Mo}^{4+}$ 共掺杂体系,通过 Te^{4+} 的 STEs 向 Mo^{4+} 的高效能量传递(图 6d),在 390 nm 近紫外光激发下,实现了覆盖 410-1400 nm 的可见 NIR 宽带发射,总 PLQY 可达 95.3%。图 6e 显示,监测 Mo^{4+} 的 910 nm 发射的激发谱与 Te^{4+} 的 568 nm 发射的激发谱高度重叠,并且 Te^{4+} 的 568 nm 处的荧光寿命随 Mo^{4+} 掺杂浓度升高而缩短(63.8→15.7 μs),验证了 Te^{4+} 到 Mo^{4+} 的能量传递过程,图 6f 的激发波长依赖发射光谱则表明,该体系在 290~420 nm 宽范围激发下均可同时产生暖白光与 NIR 发射,且在 390 nm 近紫外光激发下性能最优,可匹配商用 LED 芯片。

过渡金属与稀土离子(Ln^{3+})共掺杂体系以 TM 离子敏化 Ln^{3+} 高效窄带发射为核心特征,其中 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量转移是能量传递效率较高的典型体系(图 7a-7b)。Zhu 等人^[91]通过将

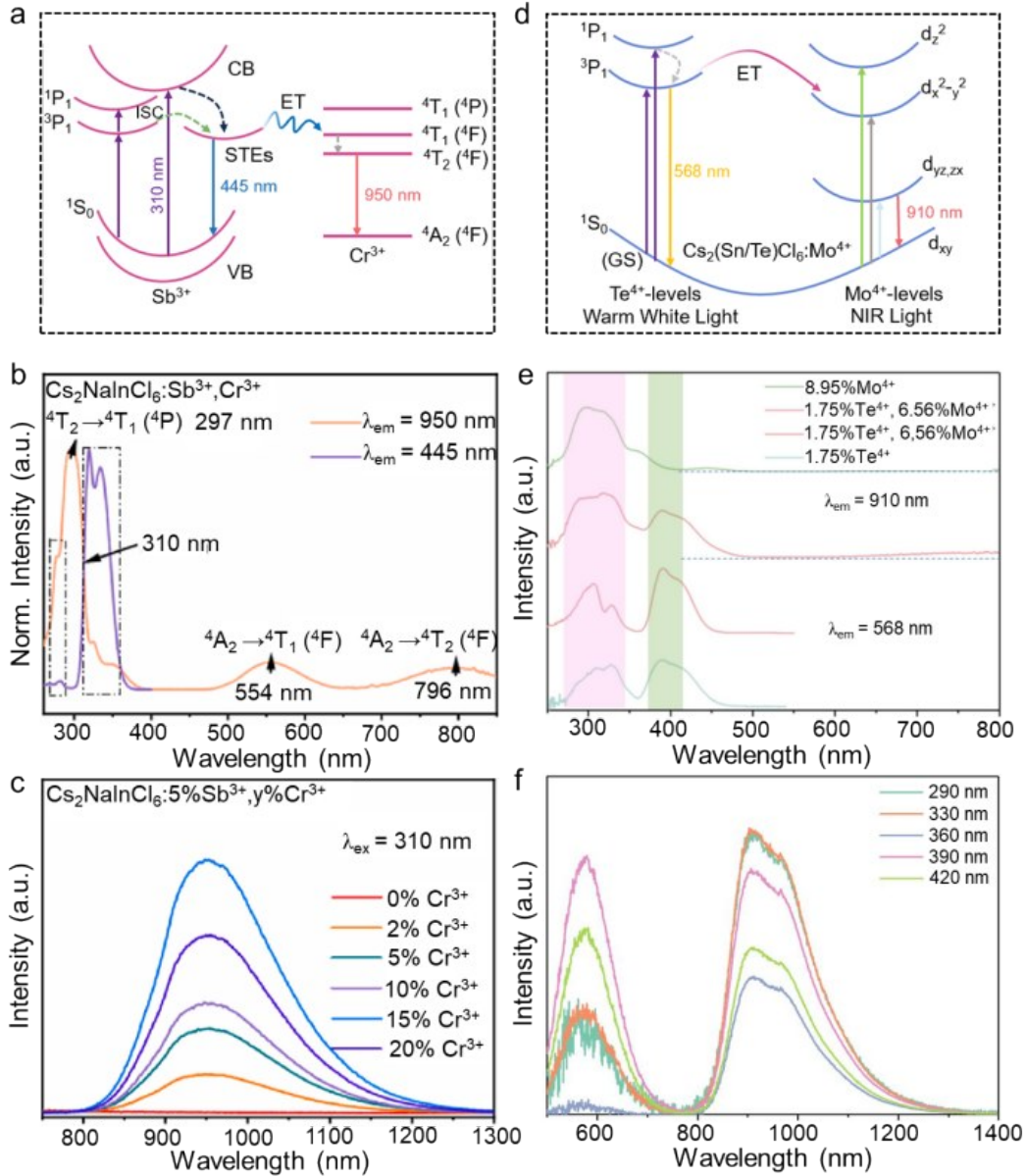


图6 (a) $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 中 Sb^{3+} 和 Cr^{3+} 能量传递示意图; (b) $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ 的 PLE 光谱图; (c) $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:5\%\text{Sb}^{3+}, y\%\text{Cr}^{3+}$ 的 NIR PL 光谱图; (d) Cs_2SnCl_6 中 Te^{4+} 和 Mo^{4+} 能量传递示意图; (e) $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$ 的 PLE 光谱图; (f) 不同激发波长下的 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$ 的 PL 光谱图。

Fig. 6 (a) The schematic of energy transfer between Sb^{3+} and Cr^{3+} in $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$. (b) PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Sb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$. (c) NIR PL spectra of $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:5\%\text{Sb}^{3+}, y\%\text{Cr}^{3+}$. (d) The schematic of energy transfer between Te^{4+} and Mo^{4+} in Cs_2SnCl_6 . (e) PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$. (f) PL spectra of $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}, \text{Mo}^{4+}$ under different excitation wavelengths.

Yb^{3+} 掺杂进 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 中, 实现了从 Cr^{3+} 到 Yb^{3+} 的高效能量传递过程, 最大能量传递效率高达 91.25%。如图 7c 所示, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 在 330 nm 紫光激发下表现出 800~1400 nm 的宽带 NIR 发射。掺杂 Yb^{3+} 后, 发射出 900~1100 nm 的窄带 NIR 光, 发光强度提升了 5.87 倍, IQE 从 22.69% 提升至 29.84%, EQE 从 20.3% 提升至 27.18% (图 7d), 同时增强了发光的热稳定性, 主要是归因于

$\text{Cr}^{3+} (^4\text{A}_2\text{g}(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_2\text{g}(^4\text{F}))$ 到 $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2})$ 的高效能量传递过程 (图 7a)。

近期, Wang 等人^[92]在 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿基质中构建了 $\text{Mo}^{4+}/\text{Ag}^+/\text{Ln}^{3+}$ 共掺杂体系, 如图 7b 和 7e, 基于 Mo^{4+} 到 Er^{3+} 有效能量传递通道, 单掺 Er^{3+} 的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 样品仅在紫外波段存在较弱的基质带边吸收, 可见光范围内仅出现微弱的 Er^{3+} 特征 f-f 跃迁吸收, 引入 Mo^{4+} 后, 样品在 250~850 nm 内呈

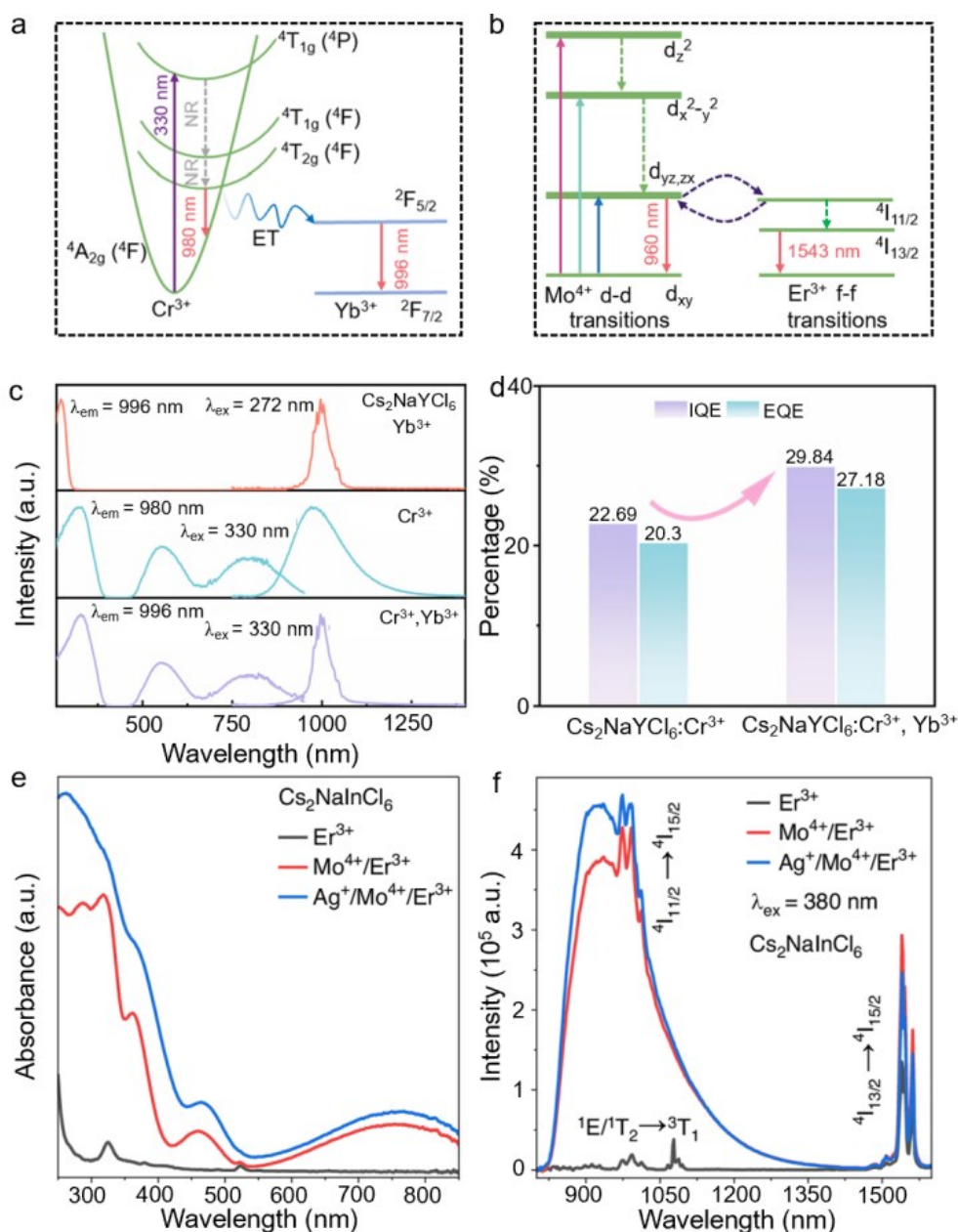


图 7 (a) Cr^{3+} 和 Yb^{3+} 的能量传递示意图;(b) Mo^{4+} 和 Er^{3+} 的能量传递示意图;(c) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的PL和PLE光谱图;
(d) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的IQE和EQE值; $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ag}^{+}/\text{Mo}^{4+}/\text{Er}^{3+}$ 的(e)吸收光谱图和(f)PL光谱图。

Fig. 7 (a) The schematic of energy transfer between Cr^{3+} and Yb^{3+} . (b) The schematic of energy transfer between Mo^{4+} and Er^{3+} .
(c) PL and PLE spectra of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. (d) IQE and EQE values of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. (e) Abs spectra and
(f) PL spectra of $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6:\text{Ag}^{+}/\text{Mo}^{4+}/\text{Er}^{3+}$.

现出显著增强的吸收,紫外区的强吸收源于 Mo-Cl 电荷转移跃迁,而365 nm、460 nm、740 nm等处的特征吸收带则对应 Mo^{4+} 的多重d-d电子跃迁,进一步引入 Ag^{+} 后,材料的整体吸收强度得到进一步提升,这源于 Ag^{+} 掺杂诱导的自陷激子形成以及局域晶格畸变,有效弛豫了跃迁宇称选律。

如图7f所示,在380 nm激发下, Mo^{4+} 与 Er^{3+} 共掺杂后, Er^{3+} 的发光强度较单掺样品提升了74倍,在此基础上进一步引入 Ag^{+} ,使得最终 Er^{3+} 的内量

子效率接近100%,同时材料的有效激发范围拓展至250~850 nm。该工作证实了 Mo^{4+} 作为敏化剂在提升稀土近红外发光性能上的突出优势,也为双钙钛矿体系的多离子协同发光开辟了道路。Nag等人^[93]近期合成 $\text{Mo}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$,通过构建4d-4f离子对能量传递体系,获得FWHM<6 meV的超窄NIR-II发射,同时实现了基于自旋翻转跃迁的双光子上转换发光,进一步丰富了过渡金属-稀土共掺杂NIR发光材料的设计维度与应用场景。

4.3 价态调控策略

价态调控策略通过精准改变发光中心的价态分布与电子构型, 可从根源上拓展辐射跃迁通道、突破单一价态的光谱覆盖局限, 近年来逐渐成为拓宽近红外发射范围的重要研究方向。

针对钼掺杂卤化物双钙钛矿体系中长期存在

的钼离子氧化态归属争议、发光机理模糊、价态不可控等核心问题, Zhang 等人^[71]通过一步水热法首次在空位有序 Sn 基卤化物双钙钛矿 $A_2\text{SnCl}_6$ ($A = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) 中实现 $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ 混合价态可控共存, 实现了 800-1630 nm 范围的超宽双带 NIR 发射。如图 8a 所示, 该策略利用 Sn^{2+} 还原部分高价 Mo 离

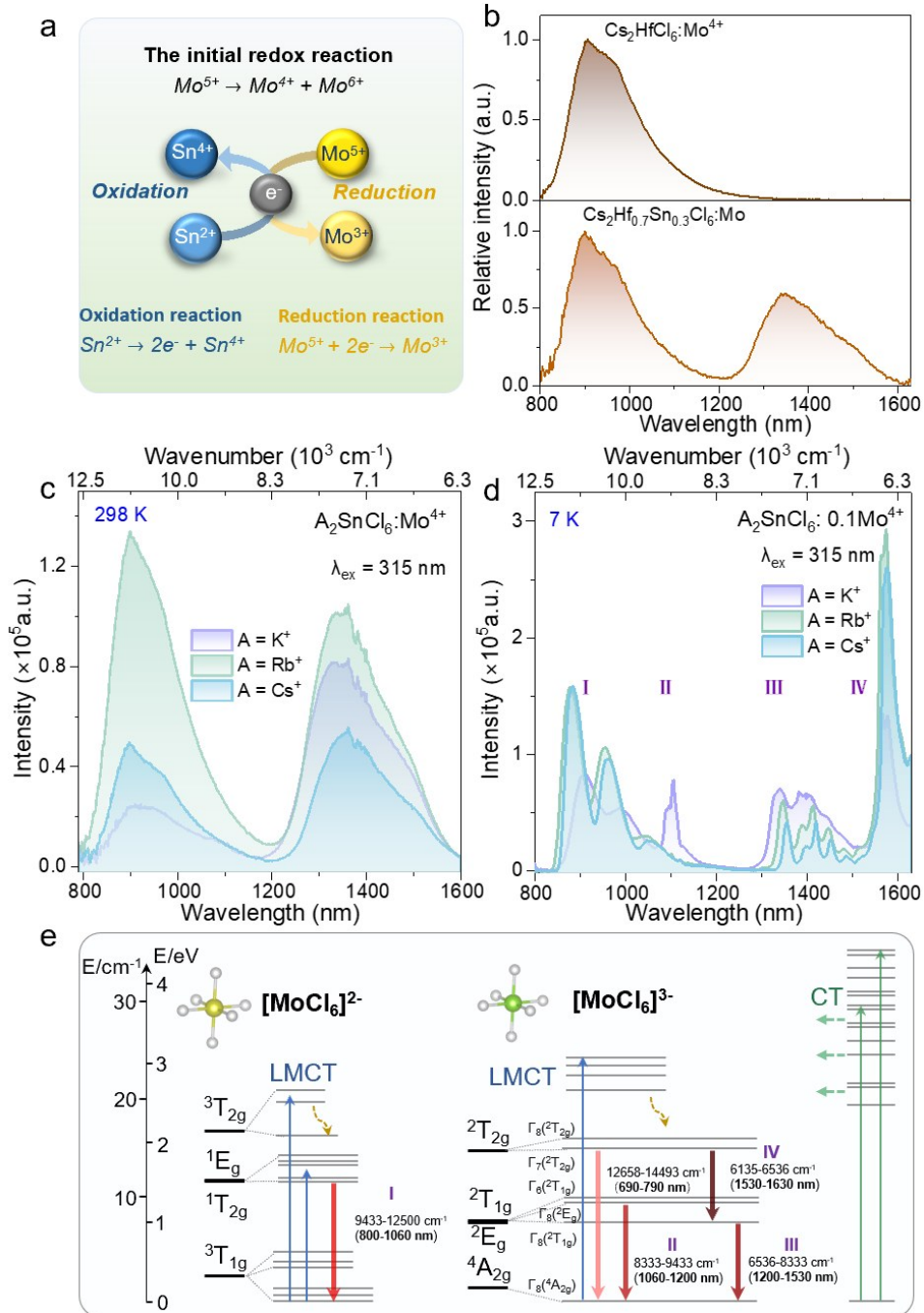


图 8 (a) Sn^{2+} 和 Mo^{5+} 氧化还原反应示意图; (b) 298 K 时 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:0.1\text{Mo}$ 和 $\text{Cs}_2\text{Hf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Cl}_6:0.1\text{Mo}$ 的 PL 光谱图; (c) 298 K 时 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:\text{Mo}$ 的 PL 光谱图; (d) 7 K 时 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:\text{Mo}$ 的 PL 光谱图; (e) Mo 离子的激发和发射过程中 d-d 跃迁能级示意图。

Fig. 8 (a) The schematic of redox reaction between Sn^{2+} and Mo^{5+} ions. (b) PL spectra of $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:0.1\text{Mo}$ and $\text{Cs}_2\text{Hf}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Cl}_6:0.1\text{Mo}$ at 298 K. (c) PL spectra of $\text{A}_2\text{SnCl}_6:\text{Mo}$ at 298 K. (d) PL spectra of $\text{A}_2\text{SnCl}_6:\text{Mo}$ at 7 K. (e) The schematic energy level diagram showing the excitation and emission processes of the d-d transition of Mo.

子为 Mo^{3+} , 使晶格中同时形成 $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ 与 $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ 。从图 8b 可以看出, 未引入 Sn 的 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ 仅在 950 nm 处存在单一 NIR-I 发射带, 而 Sn 掺杂后的样品在 1350 nm 处出现了显著的 NIR-II 宽带发射。室温发射光谱(图 8c)显示, K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 三种阳离子体系均呈现稳定的双发射特征, 7 K 低温高分辨光谱(图 8d)可将整体发射拆分为四个光谱组分, 结合图 8e 的能级结构分析可明确, NIR-I 区的宽带发射归属于 Mo^{4+} 的 ${}^1\text{T}_{2g}/{}^1\text{E}_g \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ d-d 电子跃迁, NIR-II 区的发射源于 Mo^{3+} 的 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ 、 $\Gamma_8({}^2\text{T}_{1g}) \rightarrow \Gamma_8({}^4\text{A}_{2g})$ 等多重跃迁路径, 晶格畸变、自旋轨道耦合与振动耦合共同弛豫了宇称禁阻跃迁选律, 最终实现了跨 NIR-I 与 NIR-II 波段的超宽光谱覆盖, 为拓展过渡金属掺杂近红外发光的光谱范围提供了价态工程的新思路。

与此同时, Cao 等人^[72]通过调控 $\text{SnCl}_2/\text{SnCl}_4$ 前驱体比例实现 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 的价态工程, 采用 SnCl_4 前驱体时, Mo 以 +5、+6 价为主, 经氧取代电荷补偿形成 $[\text{MoOCl}_5]^{2-}/[\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 发光中心, 产生 450~750 nm 可见光与 800~1200 nm NIR-I 双发射, IQE 最高达 58.4%; 采用 SnCl_2 前驱体时高价 Mo 被完全还原为 +4 价, 形成 $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ 八面体中心, 呈现 700~800 nm NIR-I 与 1200~1600 nm NIR-II 双带发射。

两类研究的价态归属分歧主要源于合成氧化还原强度、氧配位环境的不同等, 二者均验证了氧化还原调控价态策略的有效性, 为该类材料发光机理的深化研究提供了多维度的实验依据。

5 应用探索

5.1 生物成像

近红外光具有低散射和低吸收的特点, 具有优异的穿透生物组织的能力。近年来, TM 离子掺杂 MHPs 凭借其无铅、光谱可调范围宽、发光效率高及合成条件温和等独特优势, 成为新一代 NIR-II 生物成像材料的研究热点。例如, Liao 等人^[94]基于 $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ 制备了柔性闪烁体薄膜, 该膜在紫外、808 nm 激光和 X 射线激发下均保持 950 nm 近红外发射且无明显性能衰减, 其 X 射线成像空间分辨率达 12 lp/mm、近红外成像分辨率达 14 lp/mm, 如图 9a 所示, 以鸡翅为生物模型, X 射线模式下清晰呈现鸡翅的骨骼解剖轮廓, 切换至近红外模式后, 特异性显示出鸡翅内部的血管网络分布。

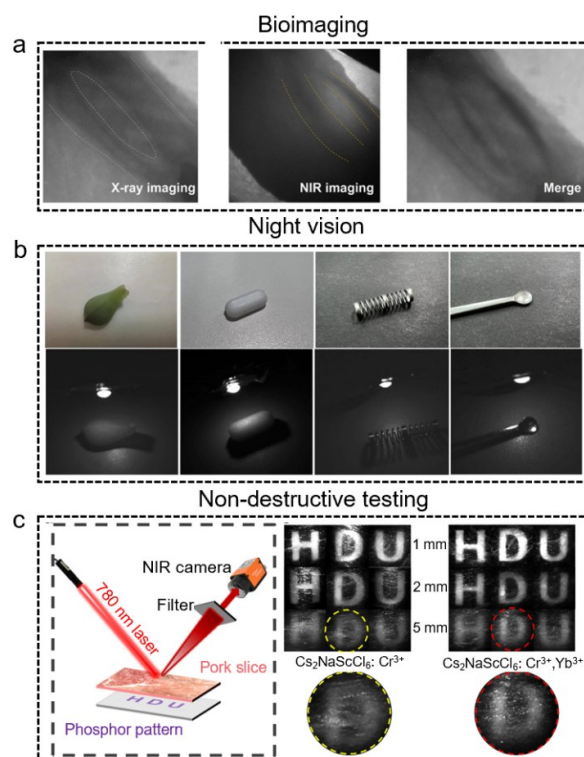


图 9 (a) $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$ NIR 与 X 射线鸡翅成像示意图; (b) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 基 NIR pc-LED 的夜视成像示意图; (c) $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 基 NIR pc-LED 无损检测示意图。

Fig. 9 (a) Schematic illustration of NIR and X-ray imaging of chicken wings using $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6:\text{Mo}^{4+}$. (b) Schematic illustration of night-vision imaging with $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ -based NIR pc-LEDs. (c) Schematic illustration of non-destructive inspection based on $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ NIR pc-LEDs.

5.2 夜视

夜视成像技术作为突破人类视觉局限、实现全天候环境感知的核心手段, 在军事安防、应急救援、夜间交通监控等领域具有不可替代的应用价值。NIR pc-LED 凭借其体积小、功耗低、寿命长、光谱可通过荧光材料设计灵活调控的优势, 成为新一代夜视照明光源的主流发展方向。例如, Zhu 等人^[95]将 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ 荧光材料与商用 310 nm 紫外 LED 芯片封装制备成 NIR pc-LED 器件, 能够产生覆盖 800-1400 nm、峰值 980 nm、FWHM 为 185 nm 的超宽带近红外发射, 以此器件作为照明光源, 成功在极低光照条件下实现了多肉植物叶片、PET 磁性转子、金属弹簧等多种物体的清晰夜视成像(图 9b)。

5.3 无损检测

无损检测技术作为实现材料内部缺陷非破坏

性评估、生物组织活体成像及食品品质快速筛查的核心手段,其发展高度依赖于高性能近红外发光材料的突破。Zhang 等人^[96]模拟生物组织穿透实验验证了 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的无损检测性能,如图 9c 所示,将其与环氧树脂复合膜制作成“HDU”图案,该图案在自然光下被猪肉切片完全遮挡不可见,但在 200 mW 功率的 780 nm 激光激发下,可通过近红外相机清晰捕获,且在 5 mm 厚猪肉覆盖下仍能保持可分辨的图案轮廓,该材料可应用于食品工业中肉类脂肪分布、水果内部腐烂及异物的快速无损检测,还可拓展至生物医学领域的皮下血管成像、深层组织活体无损监测。

6 总结与展望

过渡金属离子掺杂金属卤化物双钙钛矿凭借其光谱可调范围宽、发光效率高、合成条件温和及结构柔性好等独特优势,已成为当前 NIR 发光材料领域的研究热点。本文系统综述了该领域的研究进展,首先阐释了卤化物双钙钛矿的两类典型晶体结构特征,以及自由激子与自陷激子主导的发光物理基础;其次以电子构型为分类依据,分别阐述了 d^3 构型的 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Re^{4+} 与 d^2 构型的 Mo^{4+} 、 V^{3+} 、 W^{4+} 等典型激活剂的八面体场能级分裂规律、辐射跃迁机制与光谱性能特征,揭示了晶体场强度与自旋-轨道耦合效应是调控发射波长、带宽及效率的核心物理因素;随后归纳了组分取代工程、共掺杂能量传递、价态调控三类性能调控策略,阐明了三类策略分别通过调控发光中心局域配位环境、构建高效能量传递通道、引入多价态辐射跃迁

路径,实现发光效率提升与光谱覆盖拓展的作用机制;最后介绍了该类材料在生物成像、夜视照明、无损检测领域的应用探索,体现了其在多场景下的应用价值与发展潜力。

尽管过渡离子掺杂金属卤化物双钙钛矿近红外发光材料已取得显著进展,但仍面临诸多核心挑战:(1)目前多数卤化物体系和重过渡金属离子掺杂体系的光致发光量子效率低,非辐射复合机制尚未完全明确。(2)金属卤化物双钙钛矿的软晶格特性导致多数体系热稳定性较差,高温下发光猝灭严重,且空气稳定性和长期使用可靠性不足。(3)过渡金属离子混合价态精准确认和调控困难。(4)目前多数体系的激发波长集中在(近)紫外光区域,与商用蓝光 LED 芯片匹配度差,限制了其在 NIR pc-LED 器件中的应用。

针对上述挑战,未来的研究可重点关注以下方向:第一,通过合适敏化剂筛选、能带工程、缺陷工程及多离子协同共掺等策略,来提高发光效率、带宽与热稳定性;第二,进一步研究过渡金属离子发光与半导体基质的 STEs 发光的重叠与辨别。第三,拓展第二/第三过渡系离子及混合价态体系,通过多种实验技术手段确认价态,结合动态价态调控技术,将发射波长精准拓展至 NIR-II 甚至 NIR-III 窗口,并探索自旋翻转发光等新物理机制。

综上,过渡金属离子掺杂金属卤化物双钙钛矿近红外发光材料仍处于快速发展阶段,随着基础研究的不断深入和关键技术的逐步突破,有望在生物医学、工业检测及光电子等领域实现广泛应用,推动近红外光源技术的革新与发展。

参考文献:

- [1] MING J, CHEN Y, MIAO H, *et al.* High-brightness transition metal-sensitized lanthanide near-infrared luminescent nanoparticles [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(12): 1254 - 1262.
- [2] LIU Z C, YU X, PENG Q P, *et al.* NIR mechanoluminescence from Cr^{3+} activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with intense zero photon line [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(27): 2214497.
- [3] WANG C P, WANG X M, ZHOU Y, *et al.* An ultra-broadband near-infrared Cr^{3+} -activated gallogermanate $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8$ phosphor as light sources for food analysis [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1(6): 1046-1053.
- [4] YE W X, XU W, YAN T Y, *et al.* Application of near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging combined with machine learning algorithms for quality inspection of grape: a review [J]. *Foods*, 2023, 12(1): 132.
- [5] WANG Y S, LOU B B, DANG P P, *et al.* Enhancement of NIR-II emission of Er^{3+} by doping Fe^{3+} in double perovskites: multimode luminescence for versatile optoelectronic applications [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2025, 64(4): e202416021.
- [6] LIU D J, LI G G, DANG P P, *et al.* Valence conversion and site reconstruction in near-infrared-emitting chromium-activated garnet for simultaneous enhancement of quantum efficiency and thermal stability [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2023, 12

- (1): 248.
- [7] YU D C, LIU H S, LV M T, *et al.* Energy extraction from dark Fe^{3+} in $\text{A}_2\text{Sc}_2\text{B}_4\text{O}_{11}:\text{Fe}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (A = Sr, Ba) toward promoted NIR luminescence and pc-LED light source for multifunctional applications [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2026, 15(1): 229.
- [8] 刘 博, 徐 赛, 常 江 龙, *et al.* 夜视成像用 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}$, Ln 荧光粉宽带近红外发光性能 [J]. *发光学报*, 2024, 45(7): 1095-1103.
- LIU B, XU S, CHANG J L, *et al.* Broadband near-infrared luminescence performance of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}$, Ln phosphors for night vision imaging systems [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(7): 1095-1103. (in Chinese)
- [9] GAO D, CHEN B J, SHA X Z, *et al.* Near infrared emissions from both high efficient quantum cutting (173%) and nearly-pure-color upconversion in $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ with thermal management capability for silicon-based solar cells [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 17.
- [10] CHEN F X, ZHA Y, MENG F J, *et al.* Vibronically coupled and thermally tunable broadband NIR optical response in OD W^{4+} -activated Cs_2ZrCl_6 perovskite for multifunctional NIR spectroscopy applications [J]. *Adv. Sci.*, 2025, 12(42): e11291.
- [11] RAJENDRAN V, FANG M H, HUANG W T, *et al.* Chromium ion pair luminescence: a strategy in broadband near-infrared light-emitting diode design [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(45): 19058-19066.
- [12] ZHENG G J, LOU C J, YUAN Z Y, *et al.* Rare-metal-free ultrabroadband near-infrared phosphors [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(4): 2415791.
- [13] BASORE E T, WU H J, XIAO W G, *et al.* High-power broadband NIR LEDs enabled by highly efficient blue-to-NIR conversion [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(7): 2001660.
- [14] LI Y, ZHONG J Y. Developing a near-infrared garnet phosphor with near-unity internal quantum efficiency and wide-range spectral tunability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, 17(40): 56320-56330.
- [15] RAJENDRAN V, FANG M H, DE GUZMAN G N, *et al.* Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(11): 2679-2684.
- [16] HU Y, QIAO J, LI D, *et al.* Recent developments in near-infrared phosphors for broad-band light-emitting diodes light sources [J]. *J. Rare Earths*, 2026, 44(6): 1625 - 1645.
- [17] LI Z H, DING X, CONG H L, *et al.* Recent advances on inorganic lanthanide-doped NIR-II fluorescence nanoprobes for bioapplication [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228: 117627.
- [18] 郭 竞 渊, 莫 境 山, 熊 正 烨, *et al.* 稀土掺杂双钙钛矿氧化物发光材料研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2026, 44(2): 141-157.
- GUO J Y, MO J S, XIONG Z Y, *et al.* Research progress on rare earth doped double perovskite oxide luminescent materials [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2026, 44(2): 141-157. (in Chinese)
- [19] MARCINIAK L, ELZBIECIAK-PIECKA K, KNIEC K, *et al.* Assessing thermometric performance of Sr_2CeO_4 and $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) nanocrystals in spectral and temporal domain [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 388: 124347.
- [20] CHEN Y F, SPINELLI S, GU Z J, *et al.* Red/NIR/SWIR multi-band persistent probe chargeable by general lighting sources for long-term, high-contrast visible/NIR-I/NIR-II multi-window bioimaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137473.
- [21] ZHANG M R, ZHENG W, LIU Y, *et al.* A new class of blue-LED-excitable NIR-II luminescent nanoprobes based on lanthanide-doped CaS nanoparticles [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, 58(28): 9556-9560.
- [22] LIN Q M, WANG Q, LIAO M, *et al.* Trivalent chromium ions doped fluorides with both broad emission bandwidth and excellent luminescence thermal stability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(15): 18274-18282.
- [23] LIU G C, CHEN W B, XIONG Z, *et al.* Laser-driven broadband near-infrared light source with watt-level output [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(6): 562-568.
- [24] CHEN K C, CHEN S E, TSAO C F, *et al.* Revolutionary near-infrared phosphors with emerging structures and mechanisms driving next-generation applications [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2026, 157: 101588.
- [25] NING W H, GAO F. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(22): 1900326.

- [26] LIU J K, ZHENG X P, MOHAMMED O F, *et al.* Self-assembly and regrowth of metal halide perovskite nanocrystals for optoelectronic applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55(3): 262-274.
- [27] DONG H, RAN C X, GAO W Y, *et al.* Metal halide perovskite for next-generation optoelectronics: progresses and prospects [J]. *eLight*, 2023, 3(1): 3.
- [28] ZHENG Y T, ZHANG L Y, WANG Y. Compositing halide perovskites for multifunctionalities beyond optoelectronics [J]. *Soft Sci.*, 2026, 6(1): 14.
- [29] XIAO Z W, SONG Z N, YAN Y F. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803792.
- [30] JIANG J L, DU Z T, FU H, *et al.* Cation-doped Cs₂B^{III}B^{III}X₆ double perovskites: electronic structures, optical properties, and optoelectronic applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(30): 2401347.
- [31] LU C H, BIESOLD G, LIU Y J, *et al.* Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(14): 4953-5007.
- [32] LI M L, YE W, RUAN J Z, *et al.* Lead-free halide double perovskite Cs₂AgBiCl₆ for H₂S trace detection at room temperature [J]. *ACS Sens.*, 2025, 10(3): 2224-2233.
- [33] DENG N, MACIAS-PINILLA D F, ANZINI P, *et al.* Atomistic insights into halide double perovskite nanocrystals obtained by multistep synthesis and efficient compositional engineering [J]. *Acs Nano*, 2025, 19(33): 30151-30164.
- [34] LI X, YAN J M, WANG L, *et al.* Efficient dual broadband VIS-NIR emission in Mo-doped double perovskites enabling detection and imaging applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 517: 164543.
- [35] ZHANG H Y, JIA J T, ZHANG B W, *et al.* A robust anti-thermal quenching red phosphors: Cs₂ZrC₁₆:Sb³⁺ [J]. *Nano Res.*, 2026, 19(3): 94908432.
- [36] SHI M, LI R G, LI C. Halide perovskites for light emission and artificial photosynthesis: opportunities, challenges, and perspectives [J]. *EcoMat*, 2021, 3(1): e12074.
- [37] 韩冰, 庆轶朝, 周志明, *et al.* 非铅金属卤化物类钙钛矿发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(8): 1344-1368.
- HAN B, QING Y Z, ZHOU Z M, *et al.* Recent progress of lead-free metal halide perovskite variant luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1344-1368. (in Chinese)
- [38] GUO Q X, ZHAO X, SONG B X, *et al.* Light emission of self-trapped excitons in inorganic metal halides for optoelectronic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(52): 2201008.
- [39] SUN W L, YIN X Q, PI B J, *et al.* Research progress of lead-free metal halide perovskites in white light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2026, 1060: 187296.
- [40] 张翔, 刘念, 罗家俊, *et al.* 金属卤化物中的自陷态激子助力照明应用 [J]. *发光学报*, 2026, 47(3): 423-435.
- ZHANG X, LIU N, LUO J J, *et al.* Self-trapped excitons in metal halides for lighting applications [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026, 47(3): 423-435. (in Chinese)
- [41] LUO J J, WANG X M, LI S R, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [42] LI M, LUO J, HE J Y, *et al.* Bandgap engineering based on A-site ions tuning in Tin halide perovskite [J]. *Small*, 2025, 21(8): 2409546.
- [43] SUN X R, YU X F, MI X Y, *et al.* Research progress and application prospect of transition metal Cr ions in near infrared luminescence [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(11): 13713-13733.
- [44] CHEN C H, CHANG J W, CHEN R Z, *et al.* Strategies for broadening the emission spectra of Cr³⁺-doped near-infrared emitting phosphors [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2025, 9(12): 1821-1838.
- [45] DE GUZMAN G N A, FANG M H, LIANG C H, *et al.* Near-infrared phosphors and their full potential: a review on practical applications and future perspectives [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116944.
- [46] JEEVARAJ M, SIVAGANESH D, SARAVANAKUMAR S, *et al.* Broadband near infrared emission in Cr³⁺: Cs₂AgBiCl₆ double perovskite halides [J]. *Opt. Mater.*, 2023, 143: 114294.
- [47] FENG X, LIN L T, DUAN R, *et al.* Transition metal ion activated near-infrared luminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2022, 129: 100973.
- [48] DANG P P, WEI Y, LIU D J, *et al.* Recent advances in chromium-doped near-infrared luminescent materials: funda-

- mentals, optimization strategies, and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(3): 2201739.
- [49] ZHAO F Y, SONG Z, ZHAO J, *et al.* Double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Cr}^{3+}$: broadband and near-infrared luminescent materials [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(12): 3621-3628.
- [50] ADACHI S. Review-photoluminescence properties of Cr^{3+} -activated fluoride phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2021, 10(3): 036001.
- [51] DENG H J, HAN X X, WANG X Y, *et al.* Dual-emissive Bi^{3+} , Cr^{3+} co-doped K_2LiGaF_6 phosphors: achieving white and near-infrared light for innovative applications in food detection and bio-imaging [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(11): 14470-14477.
- [52] PAN L, DELAEY M, WANG Y, *et al.* Structural and optical properties of Cr ion-doped near-infrared long persistent luminescence silicogermanate phosphors with broad emission bands [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 983: 173853.
- [53] ZHAO F Y, SONG Z, LIU Q L. Advances in chromium-activated phosphors for near-infrared light sources [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(11): 2200380.
- [54] ADACHI S. Spectroscopy of Cr^{3+} activator: tanabe-sugano diagram and racah parameter analysis [J]. *J. Lumin.*, 2021, 232: 117844.
- [55] SONG Z, TANNER P A, LIU Q L. Host dependency of boundary between strong and weak crystal field strength of Cr^{3+} luminescence [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(9): 2319-2324.
- [56] ADACHI S. Photoluminescence properties of Cr^{3+} -activated oxide phosphors [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2021, 10(2): 026001.
- [57] SUN Z C, ZHOU T L, LIU R H, *et al.* Ultrawide near-infrared $\text{SrHfO}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor with dual emission bands [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106(6): 3446-3454.
- [58] LI Y, ZUO J X, ZHENG T, *et al.* Mn^{4+} , Cr^{3+} co-doped K_2LiGaF_6 phosphors with bright near-infrared luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(18): 2400171.
- [59] SAIKIA S, GHOSH A, NAG A. Broad dual emission by codoping Cr^{3+} ($d \rightarrow d$) and Bi^{3+} ($s \rightarrow p$) in $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ double perovskite [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, 62(33): e202307689.
- [60] WEI G H, LI P L, LI R, *et al.* How to achieve excellent luminescence properties of Cr ion-doped near-infrared phosphors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(24): 2301794.
- [61] FAN Q M, LI J, YANG J J, *et al.* Near-infrared $\text{A}_2\text{KAIF}_6:\text{Cr}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) phosphors with high thermal stability for full-spectrum illumination [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2023, 158: 112065.
- [62] BHAT A A, BI W G, GANIE A S, *et al.* Efficient broadband NIR photoluminescence of Cr^{3+} doped $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ lead free double halide perovskite via solvothermal synthesis [J]. *J. Alloys Compd.*, 2025, 1045: 184629.
- [63] WANG Z Y, CHEN Y M, KE J X, *et al.* Achieving ultra-broadband near-infrared emission in Cr^{3+} -activated $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ perovskite for efficient phosphor-converted light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 29(3): 2301323.
- [64] SONG L P, LIANG S S, NIE W D, *et al.* Ultra-broad near-infrared emitting phosphor $\text{LiInF}_4:\text{Cr}^{3+}$ with extremely weak crystal field [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(28): 11112-11120.
- [65] ZHAO W, LI L, LING F L, *et al.* Near-infrared Cr^{3+} -doped lead-free halide perovskite microcrystals for information encryption and temperature thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(13): 4627-4639.
- [66] FAN Y, WU H, JIN Y, *et al.* Optimization of near-infrared luminescence performance in Cr^{3+} -doped double perovskite SrLaMgTaO_6 phosphor by Sb^{5+} ion substitution [J]. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2026, 478: 117164.
- [67] GUO T Y, NING X C, DENG Z B A, *et al.* Sb^{3+} -doping induced quasi-2D single crystal growth from 0D Cs_3BiCl_6 : modulation of site-specific Cr^{3+} near-infrared emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, 14(6): e02778.
- [68] YANG T, CHU L X, ZHANG T, *et al.* Thermally stable near-infrared emission from a double perovskite $\text{K}_2\text{LiScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for light-emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 965: 171336.
- [69] CHU L X, QIN Y, YANG T, *et al.* Near-infrared luminescence and high thermal stability of $\text{Rb}_2\text{NaScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for spectroscopy applications [J]. *Mater. Adv.*, 2023, 4(19): 4583-4589.
- [70] CHU L X, YANG E B, MA H, *et al.* Near-infrared optical properties of $\text{Cs}_2\text{KScF}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for high-power light-emitting diodes [J]. *Arabian J. Chem.*, 2024, 17(9): 105921.
- [71] ZHANG M, DANG P P, ZENG Z X, *et al.* Coexistence of Mo^{4+} and Mo^{3+} in stannum-based halide perovskites for stable ultra-wide dual-band near-infrared emission (800-1630 nm) [J]. *Materials Today*, 2026, 94: 103256.

- [72] CAO L Y, HUANG J Y, QIN C Y, *et al.* Valence-state engineering of Mo ions in zero-dimensional Cs_2SnCl_6 perovskite for tunable luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, 14(6): e03052.
- [73] KITOU S, KANEKO Y, NAKAMURA Y, *et al.* Visualization of 4d orbital electrons in a pyrochlore-type oxide [J]. *Phys. Rev. B*, 2023, 108(2): 024103.
- [74] SINGH S K, ENG J, ATANASOV M, *et al.* Covalency and chemical bonding in transition metal complexes: an ab initio based ligand field perspective [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 344: 2-25.
- [75] LI X S, LI J H, WANG B, *et al.* Near-infrared luminescence in Mo^{4+} -activated metal halide for advanced optoelectronics [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(45): 22384-22392.
- [76] WENGER O S, GÜDEL H U. Broadband near-infrared sensitization of visible upconversion luminescence in V^{3+} and Mo^{3+} co-doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(39): 10011-10019.
- [77] GHOSH A, SAIKIA S, MUKHERJEE S, *et al.* Intra-configurational spin-flip $d \rightarrow d$ transition of Mo (III) doped perovskite for ultra-narrow near infrared-II emission in ambient conditions [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2025, 64(52): e19144.
- [78] KITZMANN W R, MOLL J, HEINZE K. Spin-flip luminescence [J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2022, 21(7): 1309-1331.
- [79] SAIKIA S, GHOSH A, NAG A. Transition-metal-doped halide perovskites for near-infrared emissions: beyond oxides [J]. *ACS Energy Lett.*, 2026, 11(4): 3024-3037.
- [80] WERMUTH M, GÜDEL H U. Luminescence spectroscopy and NIR to VIS upconversion of Cs_2GeF_6 : 2% Re^{4+} [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13(42): 9583-9598.
- [81] FAN Z T, LIU Y Y, GAO Y B, *et al.* A novel efficient lead-free near-infrared emission Re^{4+} -doped double perovskite for dental caries medical imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 524: 169762.
- [82] LI B Y, HUANG Z, CAI P Q, *et al.* Enhanced VIS-NIR emission of Re^{4+} doped Cs_2ZrCl_6 for optical thermometry and near-infrared illumination applications [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(16): 5157-5171.
- [83] LIU Z, QIN X, CHEN Q H, *et al.* Highly stable lead-free perovskite single crystals with NIR emission beyond 1100 nm [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(21): 2201254.
- [84] MONDAL B, SHINDE A, RAJPUT P K, *et al.* Vibronically coupled near-infrared emission and excitation from d-d transitions of Cs_2MX_6 ($\text{M} = \text{Mo/W}$, $\text{X} = \text{Cl/Br}$) [J]. *ACS Energy Lett.*, 2024, 9(3): 819-828.
- [85] ZHANG G D, ZHAO Y N, LU Y, *et al.* Broadband near-infrared emitting lead-free perovskites with high internal quantum efficiency and small stokes shift for versatile spectroscopy applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(21): e00755.
- [86] ZHU B-J, BIAN C, SONG S-F, *et al.* V^{3+} and Mo^{4+} doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ double perovskite as the broadband near-infrared emitters [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2026: 112719.
- [87] DING Y Z, DANG P P, ZHANG M, *et al.* Efficient near-infrared emission from W^{4+} in $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ quadruple perovskite via " Mn^{2+} energy bridge" [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2026, 20(5): e01510.
- [88] ZHANG A R, LIU Y, LIU G C, *et al.* Dopant and compositional modulation triggered broadband and tunable near-infrared emission in $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{InCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2022, 34(7): 3006-3012.
- [89] LI Z Y, XU M D, LIU W Q, *et al.* Broadband near-infrared luminescence from Mo^{4+} in zero-dimensional perovskite $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{Cl}, \text{Br})_6$ with an exceptionally high quantum efficiency and thermal stability [J]. *Chem. Mater.*, 2024, 36(2): 901-910.
- [90] ZHAO W, LI L, LU Y, *et al.* Selecting ns^2 electron (Sb^{3+}) and d^3 electron (Cr^{3+}) co-doped in lead-free halide double perovskite to achieve blue and near-infrared luminescence [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(24): 55674-55681.
- [91] ZHU Y H, XIANG Y F, ZHONG L, *et al.* Efficient $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ enhances near-infrared emission for multimodal NIR imaging [J]. *Mater. Today Chem.*, 2026, 51: 103278.
- [92] WANG Y S, DANG P P, ZENG Z X, *et al.* Sensitizing effect of lanthanide luminescence by $\text{Mo}^{4+}/\text{Ag}^+$ in double perovskites: great enhancement of near-infrared emission via wide range of excitation (250-850 nm) [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2026, 15(1): 87.
- [93] SAIKIA S, GHOSH A, GÁLICO D A, *et al.* Spin-flip upconversion luminescence and tunable downshifting near-infrared emissions via 4d-4f interaction in doped halide perovskite [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2026, 65(20): e7420770.

- [94] LIAO W, HAN K, WANG Y Z, *et al.* Cs₂HfCl₆:Mo⁴⁺ as near-infrared-emitting scintillators for dual-mode collaborative imaging [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(14): 2500311.
- [95] ZHU F M, GAO Y, ZHAO C L, *et al.* Achieving broadband NIR-I to NIR-II emission in an all-inorganic halide double-perovskite Cs₂NaYCl₆:Cr³⁺ phosphor for night vision imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(33): 39550-39558.
- [96] ZHANG T, ZHANG X Q, MAO Q N, *et al.* NIR-I excitable and NIR-II emissive Cr, Yb, Co-doped Cs₂NaScCl₆ double perovskite halides for biodetection [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025, 7(6): 2610-2618.



王宇桐(2004-),男,吉林扶余人,硕士研究生,2025年于延边大学获得学士学位,主要从事稀土和过渡金属离子掺杂无机近红外发光材料的研究。
E-mail: ytwang0915@ciac.ac.cn



党佩佩(1993-),女,陕西榆林人,合肥工业大学材料科学与工程学院副教授,2021年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土、主族及过渡金属离子掺杂无机发光材料局域结构设计与发光性能调控、金属卤化物钙钛矿发光材料合成及发光特性的应用基础研究。
E-mail: ppdang@hfut.edu.cn



李国岗(1983-),男,河北衡水人,中国地质大学(武汉)材料与化学学院教授,2012年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土离子和过渡金属离子掺杂的发光材料、半导体发光材料的制备和发光机理的研究,及其在白光LED照明、场发射显示和生物医用等领域应用的探讨;钙钛矿量子点发光材料的合成、复合材料构建,发光机理的探讨及其在照明和显示领域应用探索。

E-mail: ggli@cug.edu.cn



林君(1966-),男,吉林长春人,中国科学院长春应用化学研究所研究员,1995年于长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事纳-微米结构发光材料的控制合成、形态结构和性能调控及其在显示照明及生物医学领域的应用基础研究。

E-mail: jlin@ciac.ac.cn