

文章编号: 1000-7032(2024)07-1095-09

## 夜视成像用 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}, \text{Ln}$ 荧光粉宽带近红外发光性能

刘 博, 徐 赛\*, 常江龙, 李 由, 陈宝玖\*

(大连海事大学 理学院, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** 采用水热法成功制备了  $\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) 共掺的  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  无铅双钙钛矿材料。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜等表征手段对其结构和形貌进行了研究; 通过激发、发射光谱和荧光衰减曲线的测量, 讨论了其发光性能及能量传递机理。实验结果表明, 在紫外光激发下, 对于  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  基质材料, 在掺杂微量  $\text{Sb}^{3+}$  后, 能够产生宽带自陷激子 (STEs) 发光。在其中进一步掺杂三价稀土离子, 在 320 nm 激发下, 发射光谱中可观察到稀土离子在可见及近红外区域的特征发射峰, 通过对激发光谱及荧光衰减曲线的分析, 证实了 STEs 与稀土离子之间存在能量传递。最后, 将所制备的荧光粉直接进行物理混合并涂覆到商用 340 nm 紫外 LED 芯片上, 制备了宽覆盖近红外荧光粉转换 LED, 实现了由紫外转换为近红外区域的宽带调制发光, 近红外发射波段覆盖 800~1 600 nm。荧光粉转换 LED 的使用大大简化了近红外装置的构造, 降低了生产成本。其灵活可调、小型便捷及近红外波段宽覆盖性, 很好地满足于夜视成像系统光源的要求。

**关键词:** 双钙钛矿; 稀土离子掺杂; 能量传递; 近红外 LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240085

## Broadband Near-infrared Luminescence Performance of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}, \text{Ln}$ Phosphors for Night Vision Imaging Systems

LIU Bo, XU Sai\*, CHANG Jianglong, LI You, CHEN Baojiu\*

(School of Science, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: xusai@dmlu.edu.cn; bjchen@dmlu.edu.cn

**Abstract:**  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  lead-free double perovskite materials doped with  $\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) were successfully prepared by hydrothermal method. The structure and morphologies were studied through X-ray diffraction and scanning electron microscopy. By measuring the photoluminescence spectra, photoluminescence excitation spectra, and fluorescence decay curves, the luminescence and energy transfer mechanisms were discussed. The experimental results show that under UV excitation,  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  matrix material can generate broadband self-trapped exciton (STEs) luminescence after doping with trace amounts of  $\text{Sb}^{3+}$ . Further doping with rare earth ions, under excitation at 320 nm, characteristic emission peaks of rare earth ions in the visible and near-infrared regions can be observed. It is confirmed that there is energy transfer between STEs and rare earth ions, through analysis of the emission spectrum and fluorescence decay curves. Finally, the prepared fluorescent powders were directly physically mixed and coated onto a commercial 340 nm ultraviolet LED chip to prepare a wide coverage near-infrared LED, the near-infrared emission band covers 800~1 600 nm. The use of fluorescent powder conversion LEDs greatly simplifies the construction of near-infrared devices and reduces production costs. It is flexible, compact, convenient, and wide-covered in the near-infrared band, which well meets the requirements of night vision imaging system light sources.

**Key words:** double perovskites; rare earth ions doping; energy transfer; near-infrared LED

收稿日期: 2024-03-28; 修订日期: 2024-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(52071048, 52001047)

Supported by National Natural Science Foundation of China (52071048, 52001047)

## 1 引 言

近红外光源在夜视成像、食品、药品安全检测、生物医学成像、治疗和诊断等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。为了满足实际应用及商业化的需求,理想的近红外光源应当具有小型便捷性、宽带发射特性、良好的热稳定性和较高的能量效率<sup>[4]</sup>。传统的近红外光源,例如卤钨灯,存在工作温度高、发光效率低、寿命短等缺点<sup>[5]</sup>;而半导体近红外发光二极管的发射带较窄,也不满足多用途近红外光源的要求。因此,开发具有高能量效率和稳定性并且具有宽带发光特性的新型近红外发光材料显得尤为重要。近年来,得益于荧光粉转换型LED技术的快速发展,由紫外或蓝光LED芯片和近红外荧光粉组成的新型宽带近红外LED因其高效率、长寿命和小尺寸而显示出巨大的应用潜力,成为理想的近红外光源<sup>[6]</sup>。对于荧光粉转换LED,荧光粉是决定光源发光效率和光谱分布的关键因素<sup>[4]</sup>。因此,获得可由紫外或蓝光芯片有效激发的有效宽覆盖近红外荧光粉是十分重要的。

三价稀土离子具有丰富的能级结构,适用于近红外发光材料的掺杂剂<sup>[7]</sup>。但是,由于稀土离子的4f-4f跃迁禁戒,吸收截面小,大多数稀土离子发光材料显示出低的量子产率,因此找到合适的基质材料对于高效的红外发射尤为重要。在目前开发的近红外荧光粉中,三价稀土离子掺杂的无铅双钙钛矿荧光粉由于其稳定性高且无毒性而受到极大关注<sup>[8]</sup>。如Zhao等将无铅双钙钛矿材料 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ :Bi与三价稀土离子 $\text{Er}^{3+}$ 结合, $\text{Er}^{3+}$ 成功掺杂并发射出其对应的特征近红外发射,近红外发射波长为1 520~1 580 nm<sup>[9]</sup>。Yang等将无铅双钙钛矿材料 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$ 与系列稀土离子(Yb, Tm, Er, Nd)结合,制备出具有近红外发射的荧光材料,其中, $\text{Yb}^{3+}$ 近红外发射波段900~1 100 nm, $\text{Tm}^{3+}$ 近红外发射波段为1 100~1 240 nm<sup>[10]</sup>。但是,根据以往的报道,由于稀土离子的窄带发射特性,近红外发光范围都比较窄,前人也为此做了众多探究来实现超宽频带近红外发射。例如,Jin等曾尝试用不同的稀土离子共掺来调节宽覆盖近红外发光<sup>[11]</sup>,但不同的稀土离子共掺后发光强度明显弱于每种离子单掺时的发光强度。这种发光猝灭现象归因于掺杂的稀土离子之间的能量迁移<sup>[12]</sup>。各能级间的交叉弛豫使得它们之间的能量迁移到多掺杂样品的缺陷,并最终导致发光猝灭。为了解决这一问题,Jin等提供了

一种策略,在异质架构中空间限制不同的稀土离子掺杂,通过低温烧结技术烧结到无机玻璃基质中以形成DP-玻璃化钢复合材料,从而规避这种交叉弛豫<sup>[13-14]</sup>。

然而,并非所有稀土离子都具备优异的发光性能,由于晶格中的无效掺杂、STEs和稀土离子之间的能量失配引起的能量传递不足以及浓度猝灭,也会导致发光猝灭<sup>[15]</sup>。Nag等提出了一种能量转移策略来增强 $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿中 $\text{Er}^{3+}$ 的红外发射<sup>[16]</sup>;此外,Jin等也报道了一种新型的 $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ 共同调节的 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 材料,得益于 $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ 诱导的局域场调节, $\text{Nd}^{3+}$ 近红外发射通过自由激子的敏化作用而增强<sup>[17]</sup>。

虽然 $\text{Sb}^{3+}$ 或 $\text{Bi}^{3+}$ 的引入可以提高稀土离子的近红外发光效率,但是由于 $\text{In}^{3+}$ 离子与稀土离子性质和半径差距都比较大, $\text{Ln}^{3+}$ 在 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 中掺杂效率较低。因此,考虑到稀土离子之间相似的性质,本文将稀土离子(Nd, Ho, Er, Tm)引入到 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ :Sb双钙钛矿中,在紫外光激发下通过STEs向稀土离子传能,产生稀土离子4f-4f本征近红外发射,通过激发光谱及寿命对其能量传递机理进行了讨论,其中掺杂 $\text{Ho}^{3+}$ 样品中最高能量传递效率达到99.78%。最后,将已制备的荧光材料与商用340 nm紫外LED相结合,制备了近红外荧光粉转换LED器件,实现了由紫外转换为近红外区域的宽带调制发光。近红外荧光粉转换LED器件的红外宽覆盖及小巧灵活的特性使其很好地满足了近红外光源的需求。

## 2 实 验

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ :Sb, Ln双钙钛矿材料的合成采用水热法。在20.0 mL Teflon釜衬中,加入1.00 mmol  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (99.9%)、1.00 mmol NaCl(99.5%)、1.00 mmol  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $x$  mmol  $\text{SbCl}_3$ (99.9%,  $x=0.005, 0.01, 0.03, 0.5$ )、 $y$  mmol  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (其中, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)掺杂量为0.2 mmol, $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)为0.2 mmol, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)为0.5 mmol, $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为0.5 mmol)(99.9%)和5.00 mL HCl(37%)(以上化学试剂均购买于阿拉丁生化科技有限公司)。将混合溶液搅拌至完全溶解,然后转移到不锈钢高压反应釜中,在180 °C下反应12 h。待溶液自然冷却至室温后,得到白色粉末沉淀,将沉淀用乙醇离心清洗3次,然后在60 °C的烘箱中干燥6 h得到最终产物。

宽覆盖近红外LED器件的制备:将0.1 g聚甲基丙烯酸乙酯( $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$ )与3 mL三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )混合,超声至完全溶解,然后将掺杂Nd、Ho、Er、Tm的样品分别取0.1 g、0.1 g、0.07 g和0.05 g加入到混合液中,得到含有混合样品的悬浊液。将悬浊液均匀涂抹在340 nm紫外LED灯珠上,待涂层完全干燥后,得到宽覆盖近红外LED。

文中样品的X射线衍射(XRD)图由型号为X'Pert PRO MPD衍射仪(铜靶,X射线波长0.154 06 nm,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ )测试得到;样品的扫描电子显微镜(SEM)图由型号为Hitachi Regulus 8100扫描仪测试得到;样品的X射线光电谱(XPS)图由型号为美国Thermo ESCALAB 250Xi能谱仪测试得到。激发和发射光谱均由爱丁堡荧光分光光度计FLS-1000以Xe-900灯为激发光源获得。紫外-可见吸收光谱和漫反射光谱使用Shimadzu UV-3600PC获得。荧光衰减曲线由FLS-1000通过时间相关单光子计数(TCSPC)技术测量,采用EPL皮秒脉冲激光及F2闪光灯作为激发源。

### 3 结果与讨论

本文中所制备的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 材料呈现立方相

钙钛矿结构<sup>[18]</sup>,空间群为 $Fm-3m$ ,如图1(a)所示。在这种结构中,每个 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Y}^{3+}$ 与6个Cl结合,形成 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 和 $[\text{YCl}_6]^{3-}$ 正八面体。这些八面体通过共同的顶点相互连接,沿着3D空间方向形成了立方体结构。八面体的间隙被 $\text{Cs}^+$ 离子占据,形成三维双钙钛矿结构<sup>[19]</sup>。以 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 为例,测试了样品的形貌,如图1(b)所示,样品为具有微米尺寸的多面体形状。元素面扫测试结果表明,制备的样品中含有Cs、Na、Y、Cl、Er和Sb元素,它们均匀地分布在样品中。为了确定样品的晶体结构,我们测试了样品的X射线衍射图。如图1(c)所示,所有样品的X射线衍射峰都与标准卡片(PDF # 79-0772)相吻合,证实了我们合成的样品为纯相,且离子的掺杂并未对其结构产生影响<sup>[20]</sup>。右图展示 $23.0^\circ\sim 24.0^\circ$ 范围内样品的X射线衍射谱,从图中可见随着稀土离子种类掺杂的不同,X射线衍射峰发生显著移动。由于 $\text{Sb}^{3+}$ (0.076 0 nm)、 $\text{Er}^{3+}$ (0.088 1 nm)和 $\text{Tm}^{3+}$ (0.086 9 nm)的离子半径小于 $\text{Y}^{3+}$ (0.090 0 nm),这些离子取代 $\text{Y}^{3+}$ 导致晶格收缩,使得衍射峰向大角度偏移。而 $\text{Nd}^{3+}$ (0.099 5 nm)和 $\text{Ho}^{3+}$ (0.090 1 nm)离子半径大于 $\text{Y}^{3+}$ ,取代 $\text{Y}^{3+}$ 使晶格膨胀,衍射峰向小角度移动。这一现象表明,所有的掺杂离子均已成功掺入到基质材料中。为了确定所合成材料的元素组成

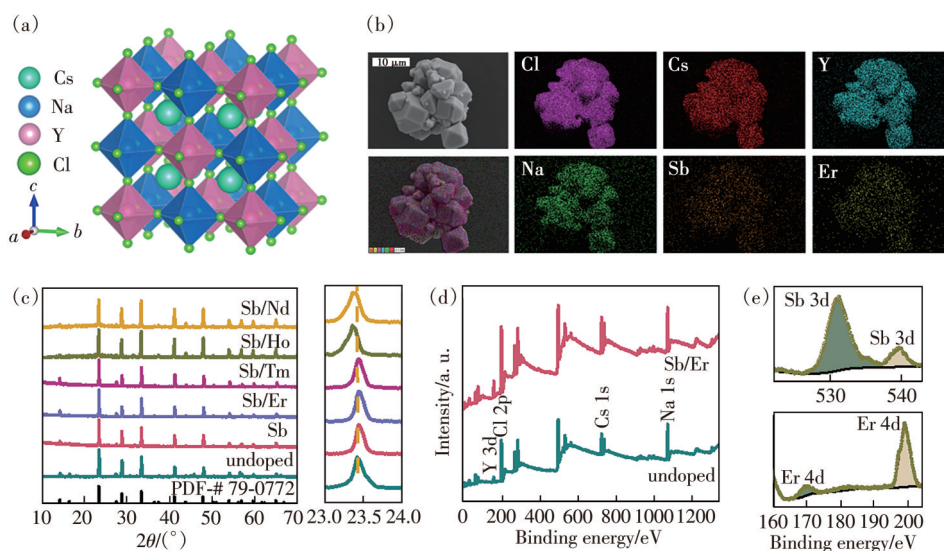


图1 (a) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 的晶体结构;(b) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品的扫描电子显微镜和元素映射图像;(c) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 和稀土离子掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 的X射线衍射图谱,右图为 $23^\circ\sim 24^\circ$ 范围内的放大X射线衍射谱;

(d) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 和 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的XPS图谱;(e) $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中Sb(3d)和Er(4d)的高分辨率XPS图谱

Fig.1 (a) Crystal structure of the  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ . (b) SEM image and element mapping images of the  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  sample. (c) XRD patterns of  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$  and  $\text{Ln}^{3+}$  ions-doped  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ , and the right panel is the magnified XRD patterns at the range of  $23^\circ\sim 24^\circ$ . (d) XPS spectra of  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . (e) High resolution XPS spectra of Sb(3d) and Er(4d) in  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

和电子性质,通过 XPS 研究其表面化学环境。如图 1(d)所示,两种样品都表现出与 Cs、Na、Y、Cl 元素相关的特征峰。图 1(e)为 Sb/Er 掺杂样品的高分辨率 XPS 图谱,可以观察到位于 530.97 eV 和 539.64 eV 的峰,归属于  $\text{Sb}^{3+}$  离子的 3d 轨道,169.98 eV 和 198.86 eV 的峰归属于  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4d 轨道,以上结果均表明了样品的成功合成及离子的成功掺杂。

对于  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  基质材料,在紫外光激发下表现出微弱的蓝色发光发射,因此可以通过引入具有  $^5\text{S}_2$  电子组态的  $\text{Sb}^{3+}$  离子提高对光的吸收能力,改善其发光性能<sup>[21]</sup>。在微量掺入  $\text{Sb}^{3+}$  后,双钙钛矿材料通常会产生宽 STEs 发射<sup>[22-23]</sup>。为了研究  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  与  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  材料的光学性质,我们测量了样品的漫反射光谱,并通过 Kubelka-Munk (K-M) 方程转换成对应的相对吸收光谱<sup>[24]</sup>: 对应的吸收光谱如图 2(a)所示,相比于  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的样品,出现了一些新的吸收峰。位于 251~280 nm 和 310~340 nm 处的吸收峰分别对应于  $\text{Sb}^{3+}$  中  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  和  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  的跃迁<sup>[25]</sup>。此外,从吸收光谱可以计算得出相应的 Tauc 图。

如图 2(b)~(c)所示,  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  与  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  的禁带宽度分别为 3.94 eV 和 3.36 eV,  $\text{Sb}^{3+}$  的掺杂使得带隙值变小。为了进一步探究  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂后对  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  的发光影响,我们进行了光致发光激发谱的测量,如图 2(d)。与未掺杂  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  相比,掺杂  $\text{Sb}^{3+}$  后  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  在 260~300 nm 与 310~330 nm 之间出现了新的激发峰,这是来源于  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  八面体  $^1\text{S}_0-^1\text{P}_1$ 、 $^1\text{S}_0-^3\text{P}_1$  的自旋三重态激发态跃迁<sup>[26]</sup>,与吸收谱相对应。为了探究  $\text{Sb}^{3+}$  的掺杂量对材料发光强度的影响,我们设置了一系列的掺杂浓度梯度 ( $x=0.5\%$ ,  $1\%$ ,  $3\%$ ,  $5\%$ )。由图 2(e)光致发光发射光谱可以观察到,掺杂  $\text{Sb}^{3+}$  后,在 465 nm 处有一个宽带蓝色 STEs 的发射,且随  $\text{Sb}^{3+}$  的掺入浓度增加,STEs 发射强度先增加后降低,  $\text{Sb}^{3+}$  浓度为 1% 时达到最高。此外,我们测量了样品在 465 nm 处的荧光衰减曲线,如图 2(f)所示,所有的曲线都显示出单调衰减的趋势。通过双指数函数拟合,计算得到 Sb 在 0.5%、1%、3%、5% 掺杂浓度下对应的 STEs 发射的平均寿命分别为 0.98, 1.21, 0.84, 0.72  $\mu\text{s}$ 。衰减时间均保持在微秒量级,与以往报道的 STEs 的特性很好地匹配<sup>[27]</sup>。

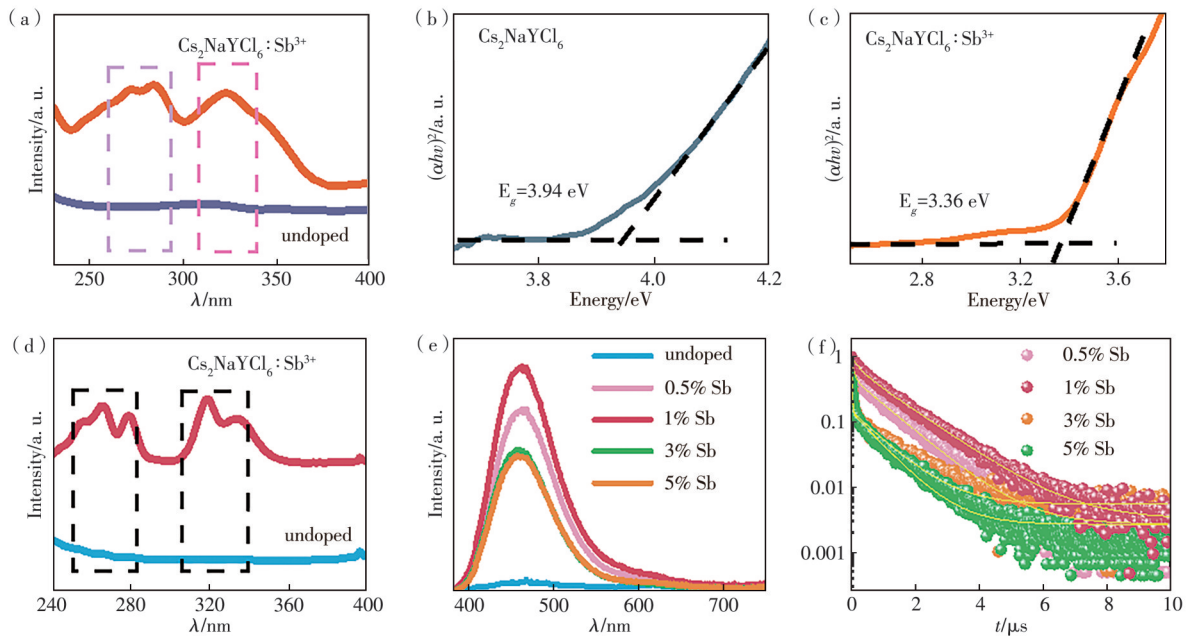


图 2  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  与  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$  的吸收光谱 (a)、Tauc 图 ((b)~(c)) 和激发光谱 (监测 465 nm) (d); 掺杂不同浓度  $\text{Sb}^{3+}$  的  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  在 320 nm 激发下的发射光谱 (e) 与荧光衰减曲线 (f)

Fig.2 The absorption spectra (a), Tauc plots ((b)~(c)), and PLE spectra (d) of  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ . PL spectra (e) and luminescence decay curves (f) of  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(0.5\% - 5\%)\text{Sb}$  under excitation at 320 nm

我们选用 1% Sb 掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ , 在其中进一步掺杂不同的稀土离子 ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ )。如图 3(a)所示, 在 320 nm 的紫外光激发下, 不

同稀土离子掺杂的样品的光谱中除了 465 nm 处呈现出 STEs 的宽带蓝色发射外, 也呈现出稀土离子各自对应的特征窄带峰。其中, 掺杂  $\text{Ho}^{3+}$  的

STEs的发射范围(400~600 nm)为放大100倍的结果。在可见区域,Ho<sup>3+</sup>发射峰位于480~510 nm和653~687 nm,分别对应于Ho<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>F<sub>3</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>和<sup>5</sup>F<sub>5</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub>能级跃迁。Er<sup>3+</sup>在542~565 nm和653~687 nm两处出现了稀土离子的特征窄带发射峰,分别对应Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>和<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>的跃迁发光。此外,如图3(b)所示,每个样品在近红外区域均呈现出较强的发射峰,Nd<sup>3+</sup>近红外区域发射波段为872~930 nm、1 045~1 100 nm和1 321~1 411 nm,分别

对应于Nd<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>和<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>能级跃迁;Ho<sup>3+</sup>近红外区域发射波段为962~1 012 nm、1 280~1 340 nm和1 530~1 568 nm,分别对应于Ho<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>I<sub>5</sub>-<sup>3</sup>I<sub>8</sub>、<sup>5</sup>F<sub>4</sub>、<sup>5</sup>S<sub>2</sub>-<sup>5</sup>I<sub>5</sub>及<sup>5</sup>F<sub>5</sub>-<sup>5</sup>I<sub>6</sub>能级跃迁;Tm<sup>3+</sup>近红外区域发射波段为783~830 nm和1 193~1 261 nm,分别对应于Tm<sup>3+</sup>的<sup>3</sup>H<sub>4</sub>-<sup>3</sup>H<sub>6</sub>、<sup>3</sup>H<sub>5</sub>-<sup>3</sup>H<sub>6</sub>能级跃迁;Er<sup>3+</sup>近红外区域发射波段为793~838 nm和1 531~1 567 nm,分别对应于Er<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>和<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>能级跃迁。

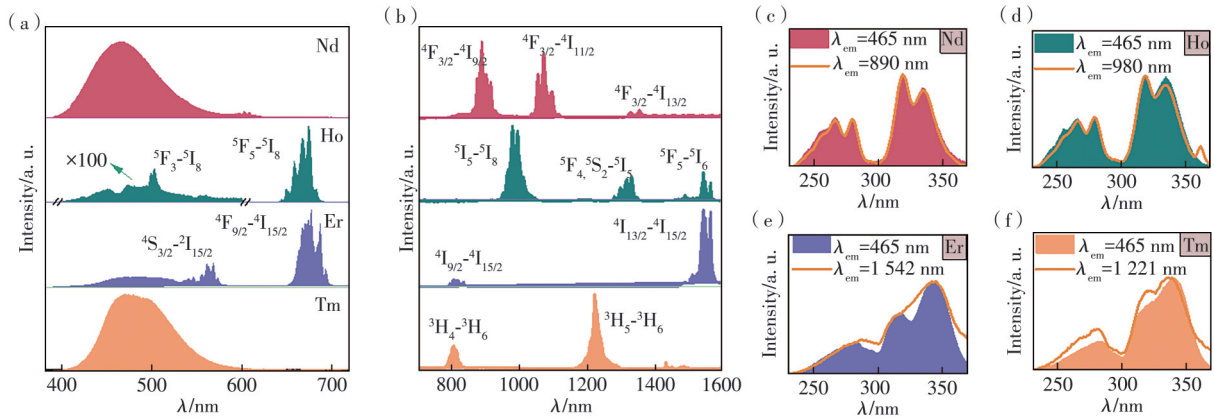


图3 稀土离子(Nd<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>)掺杂的Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup>的发射光谱((a)~(b))和激发光谱((c)~(f))

Fig.3 PL((a)~(b)) and PLE((c)~(f)) spectra of Ln<sup>3+</sup> ions(Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>)-doped Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:Sb<sup>3+</sup>

值得注意的是,图3(a)~(b)所示的发射谱选用的激发波长为320 nm,对应的是STEs的激发位置而非掺杂稀土离子的本征激发波长,但仍能够观察到稀土离子的本征发射,由此可推测,在整个体系之中,STEs与稀土离子的发射存在一定的关联。为了确定稀土离子的发光来源,我们分别监测Sb<sup>3+</sup>与稀土离子共掺时,465 nm处STEs的宽带峰的激发谱与稀土离子的特征发射位置的激发谱。如图3(c)所示,465 nm处的激发峰和每种稀土离子本征发射(Nd<sup>3+</sup>: 890 nm, Ho<sup>3+</sup>: 980 nm, Er<sup>3+</sup>: 1 542 nm, Tm<sup>3+</sup>: 1 221 nm)激发峰几乎重合,表明稀土离子的发光来源于STEs向稀土离子的能量传递过程。为了进一步证实能量传递过程的存在,我们分别测量了每种稀土离子掺杂Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:1%Sb材料465 nm处的荧光衰减曲线。如图4(a)~(d)所示,所有曲线展示出单调衰减趋势,通过拟合得到掺杂Nd<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>后,STEs的相应平均寿命分别降低为935.89 ns、2.75 ns, 10.26 ns和53.87 ns,以上结果证实了STEs与稀土离子之间存在能量传递。能量传递效率可由以下公式计算得到<sup>[28-29]</sup>:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_c}{\tau_0}, \quad (1)$$

其中 $\tau_c$ 为存在稀土离子时对应的STEs发射寿命值, $\tau_0$ 为不存在稀土离子时对应的STEs发射寿命值。计算得出,Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:1%Sb掺杂Nd<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>中,STEs向稀土的能量转移效率分别为22.48%、99.78%、99.15%和95.54%,这与以前报道的In基(Cs<sub>2</sub>KInCl<sub>6</sub>)材料相比能量传递效率大大提高<sup>[30]</sup>。此外,我们测量了Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:1%Sb,Ln中每种稀土离子发光的荧光衰减曲线,如图4(e)~(h)所示,所有曲线展示出单调衰减趋势。通过拟合并计算得到,Nd<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>和Tm<sup>3+</sup>相应能级的平均荧光寿命分别为2.62 ms、3.69 ms、37.59 ms和1.14 ms,均在毫秒量级,与以往文献报道一致<sup>[31-32]</sup>。

基于上述结果,Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:Sb,Ln中发光机理及能量传递过程总结如下:如图5所示,在320 nm激发下,Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:Sb,Ln的电子从基态跃迁到激发态,通过STEs的辐射跃迁,产生蓝光发射;此外,一部分电子通过无辐射能量传递给稀土离子的较高能态,然后电子弛豫到较低能态,最后跃迁到基态,产生稀土离子的本征发射<sup>[31,33]</sup>。

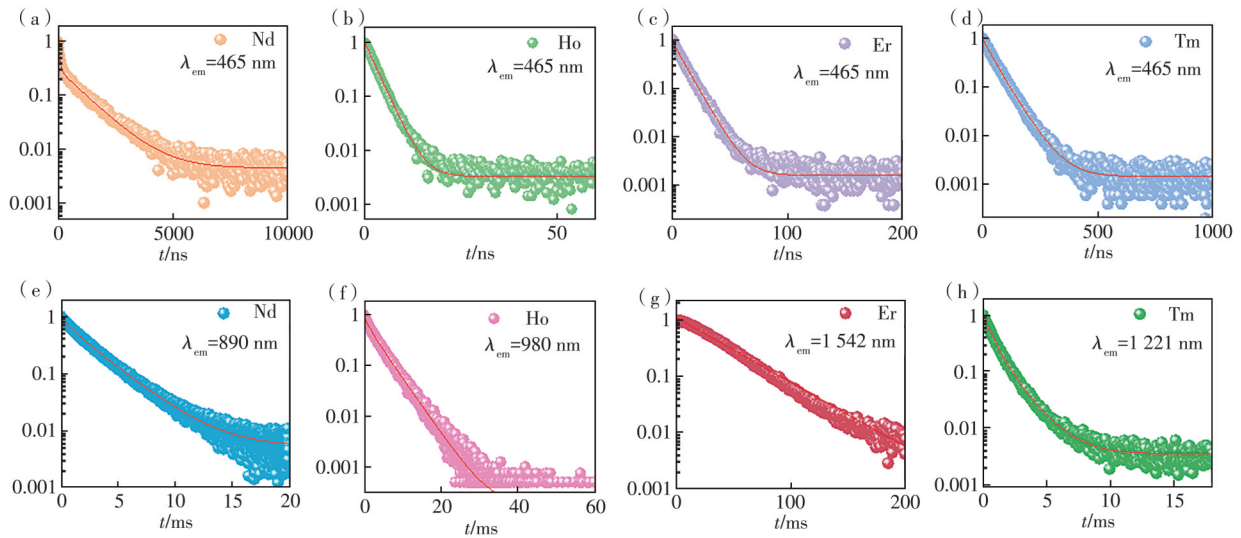


图 4 掺杂不同稀土离子的样品在 465 nm 处((a)~(d))及稀土离子特征发射波长((e)~(h))的荧光衰减曲线

Fig.4 The decay curves of the samples doping with different rare earth ions monitored at 465 nm ((a)~(d)) and the characteristic wavelengths ((e)~(h))

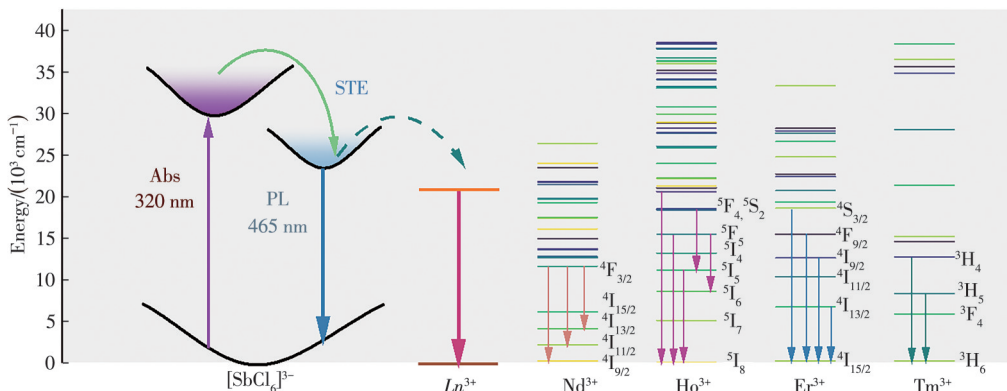


图 5 能量传递和发光机理图

Fig.5 Mechanism of energy transfer and luminescence

为了实现宽带近红外发射, 本工作进行了大量的探究和实验, 采取多个稀土离子掺入到一个主体中, 制备了  $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  三掺、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺材料等。在 320 nm 激发下观察其发射光谱, 由图 6(a)~(c) 可以观察到, 由于稀土离子能级丰富, 多种离子共掺杂时极易发生交叉弛豫从而导致发光猝灭<sup>[12]</sup>, 通过共掺杂稀土离子实现宽带近红外发射显得尤为困难。

因此, 我们采用已经制备完成的单掺稀土离子材料, 根据其发光位置互补及强度进行不同比例直接混合 (混合比  $\text{Nd}:\text{Ho}:\text{Er}:\text{Tm}=1:1:0.7:0.5$ )。将混合的荧光粉涂覆到商用 340 nm 紫外 LED 芯片上, 制备了近红外荧光粉转换 LED 器件, 实现了由紫外转换为可见及近红外区域的宽带发光。荧光粉转换 LED 的使用大大简化了近红外装置的构造, 降低了生产成本, 这种方法已成

为当前研究的重点<sup>[34]</sup>。图 6(d) 为所制备的近红外荧光粉转换 LED 器件工作时的近红外区域的发射光谱, 几乎覆盖近红外波长 800~1 600 nm 的范围, 能够很好地满足宽带近红外光源的要求。为了探究制备的宽覆盖荧光粉的发光性能, 测试得到宽覆盖荧光粉的量子产率为 36.67%。图 6(e) 显示了近红外荧光粉转换 LED 器件在不同电流 (50~400 mA) 下的近红外光谱, 结果表明, 随着电流的增加, LED 发光强度增加, 光谱比例保持一致, 在 300 mA 处达到峰值。随着电流进一步增加且伴随器件温度的升高、LED 芯片效率的急剧降低和磷光体的发光猝灭, 导致 LED 发射强度有所减弱。此外, 在功率为 137 mW 的条件下测试了近红外 LED 器件的稳定性, 如图 6(f) 所示, 在持续运行 10 h 的情况下, 荧光强度仍能保持原始值的 82.91%, 表明所制备的器件具有优异稳定性。

图6(g)为普通相机在自然光下拍摄的图像和使用制备的近红外LED器件作为光源使用近红外相机拍摄的橘子和干梅子图像。在没有点亮LED的黑暗条件下拍摄的图像,并没有观察到物体。而在点亮LED时,用近红外相机能够清晰地捕捉

到被拍摄物体的轮廓。以上结果表明,本项工作所制备的近红外荧光粉转换LED器件具有小型化、便捷性及近红外宽覆盖范围的优异发光特性,可作为黑暗条件下夜视成像的近红外光源,在夜视领域将有很大的应用潜力。

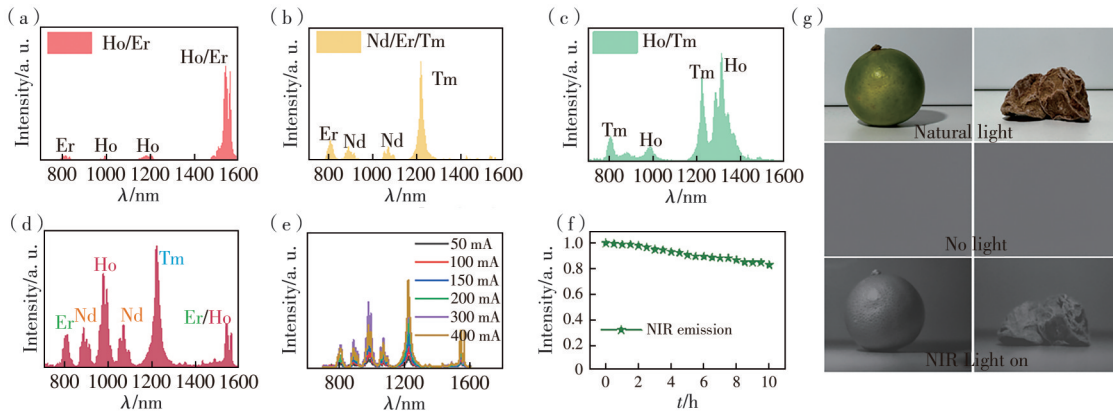


图6 (a)~(c)稀土离子共掺杂样品的近红外发射光谱;(d)近红外荧光粉转换LED器件工作时的近红外区域的发射光谱;(e)近红外荧光粉转换LED器件在不同工作电流(50~400 mA)下的近红外光谱;(f)近红外LED器件持续工作10 h的红外发射积分强度变化;(g)在自然光下手机拍摄和LED点亮时红外相机拍摄的照片

Fig.6 (a)~(c)Near infrared emission spectra of rare earth ions co-doped samples. (d)Emission spectra of near-infrared regions during normal operation of near-infrared fluorescent powder conversion LED devices. (e)Near infrared spectra of near-infrared fluorescent powder conversion LED devices at different currents(50~400 mA). (f)The variation of integral intensity of the near-infrared LED device under continuous operation for 10 h. (g)Photos taken under broadband near-infrared light emitted during natural light and LED illumination

## 4 结 论

本工作采用典型的水热法合成了 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 无铅双钙钛矿材料,并在其中成功掺杂 $\text{Sb}^{3+}$ 与一系列稀土离子( $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ ),观察到了稀土离子在近红外区域的特征发射。通过光谱及衰减曲线的研究,证实了所有稀土离子的发射均来自于 $\text{Sb}^{3+}$ 产生的STEs的能量传递,能量传递效率最高可达99.78%。此外,本项工作通过调节每种稀土离子的比例,通过物理混合的方法,成功制备了

近红外荧光粉转换LED,实现了由紫外转换为近红外区域的宽带调制发光,近红外发射波段覆盖800~1600 nm。所制备的近红外荧光粉转换LED器件具有小型便捷性及近红外宽覆盖范围的优异发光特性,可作为极低光照条件下夜视成像的近红外光源,在夜视领域将有很大的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240085>.

## 参 考 文 献:

- [1] ZENG B B, HUANG Z Q, SINGH A, *et al.* Hybrid graphene metasurfaces for high-speed mid-infrared light modulation and single-pixel imaging [J]. *Light Sci. Appl.*, 2018, 7: 51.
- [2] 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.
- [3] EGGBRECHT A T, FERRADAL S L, ROBICHAUX-VIEHOEVER A, *et al.* Mapping distributed brain function and networks with diffuse optical tomography [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(6): 448-454.
- [4] SHAO Q Y, DING H, YAO L Q, *et al.* Broadband near-infrared light source derived from  $\text{Cr}^{3+}$ -doped phosphors and a blue LED chip [J]. *Opt. Lett.*, 2018, 43(21): 5251-5254.

- [ 5 ] RAJENDRAN V, CHANG H, LIU R S. (INVITED) Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers [J]. *Opt. Mater. Express*, 2019, 1: 100011.
- [ 6 ] XIE R J. Light-emitting diodes: brighter NIR-emitting phosphor making light sources smarter [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 155.
- [ 7 ] 宋宏伟, 周东磊, 白雪, 等. 稀土掺杂铅卤钙钛矿发光、光电材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 387-412.  
SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.* Advances in rare earth doped lead halide perovskite luminescence, optoelectronic materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 387-412. (in Chinese)
- [ 8 ] MARIN R, JAQUE D. Doping lanthanide ions in colloidal semiconductor nanocrystals for brighter photoluminescence [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(3): 1425-1462.
- [ 9 ] ZHAO J, PAN G C, LIU K L, *et al.* Efficient dual-mode emissions of high-concentration erbium ions doped lead-free halide double perovskite single crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 895: 162601.
- [ 10 ] YANG G, BAI S C, LI X G, *et al.* Tunable and efficient photoluminescence of lanthanide-doped Cs<sub>2</sub>NaScCl<sub>6</sub> double perovskite single crystals toward multifunctional light-emitting diode applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(20): 24629-24637.
- [ 11 ] JIN S L, LI R F, HUANG H, *et al.* Compact ultrabroadband light-emitting diodes based on lanthanide-doped lead-free double perovskites [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 52.
- [ 12 ] PAN Q W, CAI Z L, YANG Y R, *et al.* Engineering tunable broadband near-infrared emission in transparent rare-earth doped nanocrystals-in-glass composites *via* a bottom-up strategy [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6): 1801482.
- [ 13 ] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) 钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.  
LIN J D, WANG Z B, ZHANG R D, *et al.* Research progresses in preparation and applications of CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1331-1344. (in Chinese)
- [ 14 ] LIN J D, LU Y X, LI X Y, *et al.* Perovskite quantum dots glasses based backlit displays [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(2): 519-528.
- [ 15 ] SUN L H, DONG B, SUN J, *et al.* Fabrication, optical property, and white LED application of novel lanthanide-based family Cs<sub>2</sub>NaLnX<sub>6</sub> (X=Cl, Br, I) perovskite nanomaterials [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(8): 2300045.
- [ 16 ] SAIKIA S, JOSHI A, ARFIN H, *et al.* Sb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-codoped Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> for emitting blue and short-wave infrared radiation [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(32): e202201628.
- [ 17 ] JIN S L, YUAN H, PANG T, *et al.* Boosting STE and Nd<sup>3+</sup> NIR luminescence in Cs<sub>2</sub>AgInCl<sub>6</sub> double perovskite *via* Na<sup>+</sup>/Bi<sup>3+</sup>-induced local structure engineering [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(50): 2304577.
- [ 18 ] 韩冰, 庆轶朝, 周志明, 等. 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)
- [ 19 ] 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 Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphor for night vision imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(33): 39550-39558.
- [ 20 ] WANG Z Y, ZHANG R L, MAO X, *et al.* Boosting the self-trapped exciton emission in Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub> double perovskite single crystals and nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13(36): 8613-8619.
- [ 21 ] ZENG R S, ZHANG L L, XUE Y, *et al.* Highly efficient blue emission from self-trapped excitons in stable Sb<sup>3+</sup>-doped Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> double perovskites [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(6): 2053-2061.
- [ 22 ] ZHU W J, MA W B, SU Y R, *et al.* Low-dose real-time X-ray imaging with nontoxic double perovskite scintillators [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 112.
- [ 23 ] ZHOU B, LIU Z X, FANG S F, *et al.* Efficient white photoluminescence from self-trapped excitons in Sb<sup>3+</sup>/Bi<sup>3+</sup>-codoped Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> double perovskites with tunable dual-emission [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(9): 3343-3351.
- [ 24 ] PATHAK T K, SWART H C, KROON R E. Influence of Bi doping on the structure and photoluminescence of ZnO phosphor synthesized by the combustion method [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2018, 190: 164-171.
- [ 25 ] NOCULAK A, MORAD V, MCCALL K M, *et al.* Bright blue and green luminescence of Sb(III) in double perovskite



- Cs<sub>2</sub>MInCl<sub>6</sub> (M=Na, K) matrices [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(12): 5118-5124.
- [26] JING Y Y, LIU Y, JIANG X X, *et al.* Sb<sup>3+</sup> dopant and halogen substitution triggered highly efficient and tunable emission in lead-free metal halide single crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(12): 5327-5334.
- [27] LI H W, ZHANG M L, LI Y, *et al.* Efficient multi-luminescence covering the visible to near-infrared range in antimony and lanthanide co-doped indium-based zero-dimensional perovskites nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(17): 2300429.
- [28] ZHANG W, ZHENG W, LI L Y, *et al.* Dual-band-tunable white-light emission from Bi<sup>3+</sup>/Te<sup>4+</sup> emitters in perovskite-derivative Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> microcrystals [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(9): e202116085.
- [29] WANG C, LI Y, LV Q Y, *et al.* Te<sup>4+</sup>/Bi<sup>3+</sup> Co-doped double perovskites with tunable dual-emission for contactless light sensor, encrypted information transmission and white light emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 431: 134135.
- [30] HUANG W G, PENG H, WEI Q L, *et al.* Tunable efficient white emission in holmium doped double perovskites Cs<sub>2</sub>KInCl<sub>6</sub> via antimony sensitization [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(10): 2203103.
- [31] LI X, WANG D D, ZHONG Y, *et al.* Halide double perovskite nanocrystals doped with rare-earth ions for multifunctional applications [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(20): 2207571.
- [32] GUO X X, WEI J H, LUO J B, *et al.* All inorganic Sb<sup>3+</sup>-Ln<sup>3+</sup>-codoped Cs<sub>2</sub>NaYCl<sub>6</sub> for highly efficient single-source white-light emission and ratiometric optical thermometer applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(7): 2301914.
- [33] ZHAO J, PAN G C, ZHU Y X, *et al.* High-efficiency and wavelength-tunable near-infrared emission of lanthanide ions doped lead-free halide double perovskite nanocrystals toward fluorescence imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(37): 42215-42222.
- [34] LI J H, ZHOU D C, LIU Y, *et al.* Engineering CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) quantum dot-embedded borosilicate glass through self-crystallization facilitated by NaF as a phosphor for full-color illumination and laser-driven projection displays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(18): 22219-22230.



刘博(1999-)女,山东聊城人,硕士研究生,2018年于泰山学院获得学士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

E-mail: 2214640295@qq.com



陈宝玟(1970-)男,辽宁阜新人,博士,教授,博士生导师,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的合成及光谱学性质的研究。

E-mail: bjchen@dlmu.edu.cn



徐赛(1988-)女,黑龙江七台河人,博士,教授,博士生导师,2015年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂功能材料发光性质及应用研究。

E-mail: xusai@dlmu.edu.cn