

文章编号: 1000-7032(2024)10-1676-07

Yb³⁺-Er³⁺掺杂溴化铯铅钙钛矿纳米晶的上转换发光

陈修齐¹, 高远², 赵和平¹, 王丽丽^{1*}, 李静¹, 彭亚茹¹, 陈力^{1*}

(1. 长春工业大学材料科学与工程学院, 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130022;

2. 天津药明康德新药开发有限公司, 天津 300450)

摘要: 采用热注入法制备了Yb³⁺-Er³⁺共掺杂溴化铯铅钙钛矿纳米晶体。通过控制前驱体注入温度以及溶剂和络合剂之间的比例, 可以对纳米晶体的形貌进行调控, 例如, 反应生成量子点、纳米立方体、纳米花、纳米棒、纳米带和纳米片。通过透射电子显微镜、X射线衍射、荧光光谱等测试手段对其晶体结构以及发光性能进行了表征。实验结果表明, 在近红外光激光激发下, Yb³⁺-Er³⁺共掺杂溴化铯铅钙钛矿纳米晶中可观察到来自Er³⁺离子的绿光(540 nm)和红光(646 nm)发射。对于不同形貌的Yb³⁺-Er³⁺共掺杂溴化铯铅钙钛矿纳米晶体, 在近红外光激发下均观察到Yb³⁺离子敏化Er³⁺离子发光现象, 这是由于存在Yb³⁺→Er³⁺的能量转移。对钙钛矿材料进行稀土掺杂实现了在近红外光激发下的上转换发光现象, 这有利于钙钛矿家族材料在生物医学方面的应用。

关键词: 钙钛矿纳米结构; 镧系元素; 近红外激发; 上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240138

Upconverting Perovskite Nanostructures of Yb-Er Doped Cesium Lead Bromide

CHEN Xiuqi¹, GAO Yuan², ZHAO Heping¹, WANG Lili^{1*}, LI Jing¹, PENG Yaru¹, CHEN Li^{1*}

(1. Advanced Institute of Materials Science, School of Materials Science and Engineering,

Changchun University of Technology, Changchun 130022, China;

2. Wuxi Pharmatech (Cayman) Inc., Tianjin 300450, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wanglili@ccut.edu.cn; chenli@ccut.edu.cn

Abstract: Yb³⁺-Er³⁺ co-doped all inorganic cesium lead bromide perovskite nanocrystals were prepared by hot injection method. The photoluminescence properties and crystal structure were characterized by transmission electron microscopic, fluorescence spectrum and X-ray diffraction. The experimental results show that Yb³⁺-Er³⁺ co-doped all inorganic perovskite nanocrystals emit bright green light (540 nm) and red light (646 nm) under the excitation of near-infrared light. In addition, it was found in the experimental process that the morphologies tuning of the Yb³⁺-Er³⁺ co-doped perovskite bromide nanostructures *i. e.* quantum dots, nanotubes, nanorods, nanoflowers, nanobelts, nanosheets have been successfully achieved by controlling reaction temperature, the temperature injected by the precursor and the proportion of the complexing agent and solvent. For Yb³⁺-Er³⁺ co-doped perovskite nanocrystals with different morphology, the phenomenon of Yb³⁺ sensitization Er³⁺ luminescence was observed under the excitation of near-infrared light, which is due to the existence of Yb³⁺-Er³⁺ energy transfer. Rare earth doping of perovskite materials can realize the up-conversion luminescence phenomenon under the excitation of near-infrared light, which is beneficial to the application of perovskite family materials in biomedical field.

Key words: perovskite nanostructures; lanthanide; near-infrared excitation; upconverting luminescence

收稿日期: 2024-05-19; 修订日期: 2024-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(11474035); 吉林省自然科学基金(20200201247JC, 20230101188JC, 20220101024JC)

Supported by National Natural Science Foundation of China (11474035); Natural Science Foundation of Jilin Province (20200201247JC, 20230101188JC, 20220101024JC)

1 引 言

全无机 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) 钙钛矿纳米晶体由于其特殊的光电效应吸引了研究者的兴趣, 例如较宽的吸收范围^[1]、较高的光致发光量子产率、半峰全宽窄以及可调节的带隙范围等特点, 被认为是优异的光电和光伏材料, 可应用于 LED 显示器、激光器、太阳能电池和光电探测器^[2-4]。然而, 无机钙钛矿材料的众多缺点极大地限制了材料在现实生活中的应用。例如, 在生物医学方面的应用, 体系中如含重金属铅元素对其广泛应用造成了一定的障碍。但根据已有的报道^[5], 可通过包覆光学性能良好的 SiO₂ 壳层等核壳结构降低材料的潜在毒性危害, 同时, 壳层的存在对发光材料的荧光强度也有显著的调控作用^[6-7]。钙钛矿材料需要被高能量的紫外光激发才能产生显著的发光现象, 这就阻碍了钙钛矿材料在生物医学成像、治疗等领域的应用。因为高能量的光激发会对生物组织造成一定的损伤, 穿透深度小, 能量损失大, 还会对人体产生一定程度的副作用^[2]。因此, 目前迫切需要研制在低能量光激发下具有较高光致发光量子产率的纳米级钙钛矿材料。本文基于现阶段的研究成果, 合成了掺杂镧系离子 (Yb³⁺-Er³⁺) 的溴化铯铅钙钛矿纳米晶, 实现了在近红外光激发下的上转换发光, 可满足与穿透深度有关的激发波长和发射波长的要求^[4]。

稀土离子是上转换过程中较好的活化剂, 因为它存在多个类似阶梯状的中间能级, 这对于向上的能量转换过程是有益的^[2]。在这项工作中, 通过改进的热注入方法成功制备了镧系离子 (Yb³⁺-Er³⁺) 共掺杂的钙钛矿纳米晶体^[4,8-9], 在 980 nm 的激发下, Yb³⁺-Er³⁺ 掺杂的钙钛矿纳米晶体表现出 Er³⁺ 的特征发光, 发射峰位于 540 nm 和 645 nm, 相应的半高全宽约为 14 nm。此外, 通过调节反应温度, 前驱体注入温度, 反应时间, 油酸 (OA)、油胺 (OAm) 以及十八烯 (ODE) 之间的配比, 对纳米晶体的形貌进行了调控。例如, 低于 160 °C 的反应温度和较短的反应时间会生成纳米棒, 高于 160 °C 的反应温度和较长的反应时间会生成纳米花。在相同的反应温度下, OA、OAm 和 ODE 的比例为 1:1:4 时反应生成量子点; 而反应比例为 1:0.6:4 时, 则生成纳米立方体。通过在卤化铯铅钙钛矿材料中掺杂不同的稀土离子, 可以获得整个光谱范围的上转换发光^[4,10-14]。

2 实 验

2.1 样品制备

通过多次尝试试验, 将产品质量最优的制备过程总结如下: 预先制备油酸铯前驱体溶液, 称取 0.061 4 g 碳酸铯 (Cs₂CO₃)、2 mL OA、8 mL ODE, 置于 100 mL 的三颈烧瓶内, 在氮气 (N₂) 保护气氛下, 升温至 120 °C; 维持指定温度 60 min, 继而升温至 150 °C, 直至反应液变为淡黄色澄清溶液; 将前驱体溶液置于 100 °C 条件下保存, 以防碳酸铯沉淀析出。然后, 通过修饰的热注入法制备 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿上转换纳米立方体。称取 0.116 0 g YbCl₃、0.03 g ErCl₃、0.069 g PbBr₂、5 mL OA、3 mL OAm、20 mL ODE 置于 100 mL 的三颈烧瓶内, 在氮气 (N₂) 保护气氛下, 反应温度升至 160 °C; 维持指定温度 120 min, 继而升温至 240 °C; 达到指定温度后, 将预热好的油酸铯迅速注入到反应混合液中, 反应 30 s 后立即将三颈烧瓶置于冰浴中, 阻止反应的继续发生; 待冷却至室温后, 加入 10 mL 的丙酮用于沉淀纳米晶体。最后, 将所获得的样品用环己烷离心洗涤三次 (5 000 r/min, 10 min; 10 000 r/min, 10 min; 12 000 r/min, 10 min), 洗涤后将产品分散在 20 mL 甲苯中, 静置一天, 上层清液为所制备的 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿上转换纳米立方体。

不同形貌的 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿纳米晶的制备条件列于表 1 中, 其他制备油酸铯和洗涤

表 1 多形貌 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿纳米晶的制备条件 (NCs 纳米立方体; NFs 纳米花; NBs 纳米带; NRs 纳米棒; NSs 纳米片; QDs 量子点)

Tab. 1 Preparation conditions of multi-morphology CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ perovskite nanocrystals

	OA/ mL	OAm/ mL	ODE/ mL	反应物温度, 维持时间	前驱体注入时温 度, 反应时间
NCs	5	3	20	160 °C, 2 h	240 °C 反应 30 s
NFs	5	5	20	180 °C, 5 h	260 °C 反应 30 s
NBs	3	1	15	140 °C, 3 h 180 °C, 30 min	180 °C 反应 5 min
NRs	3	2	10	120 °C, 90 min 90 °C, 10 min	150 °C 反应 30 s
NSs	3	2	10	140 °C, 1 h 220 °C	140 °C 反应 60 s
QDs	5	5	15	180 °C, 2 h	260 °C 反应 30 s

纯化过程与制备纳米立方体过程一致。图 1 为通过热注入方法合成稀土掺杂钙钛矿纳米晶体过程示意图^[14-15]。

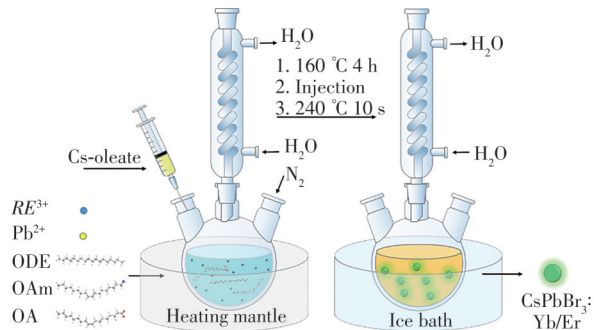


图 1 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶合成示意图

Fig.1 Schematic synthesis setup of CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ perovskite nanocrystals

2.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪 Rigaku D/Max-IIA X-ray 对样品进行物相分析,其辐射源为 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 40 kV, 100 mA, 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)。采用加速电压为 200 kV 的 JEM-2000EX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌。痕量金属分析在 Varian 720-ES ICP 光谱仪上使用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 进行。上转换荧光光谱是在激发光源为 980 nm 的条件下,由 Hitachi 公司的 F-7000 分光光度计测试得出。紫外光激发下的基质发光现象和相应的激发光谱同样由 F-7000 分光光度计测试。FTIR 光谱在 Thermofisher Nicolet IS50 FTIR 光谱仪上测量得出。所有被测样品均为粉末状态,且在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 TEM 结果分析

通过热注入合成钙钛矿纳米晶体涉及到两个重要的步骤:成核和生长。这两个过程非常快且对反应系统极其敏感,因此需要更好地控制反应温度、时间、前驱体注入的温度、溶剂的极性以及溶剂和表面活性剂之间的比例,从而对纳米晶体的形貌进行调控。图 2(a)~(f) 为不同形态的 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿纳米晶体的 TEM 图片^[15], 插图为相应的尺寸分布图。

3.2 XRD 与 ICP-OES 结果分析

图 3(a) 显示了具有不同形态的粉末样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试结果,可以观察到所有样品都可以很好地与标准卡相匹配 (PDF#18-0364)^[16]。

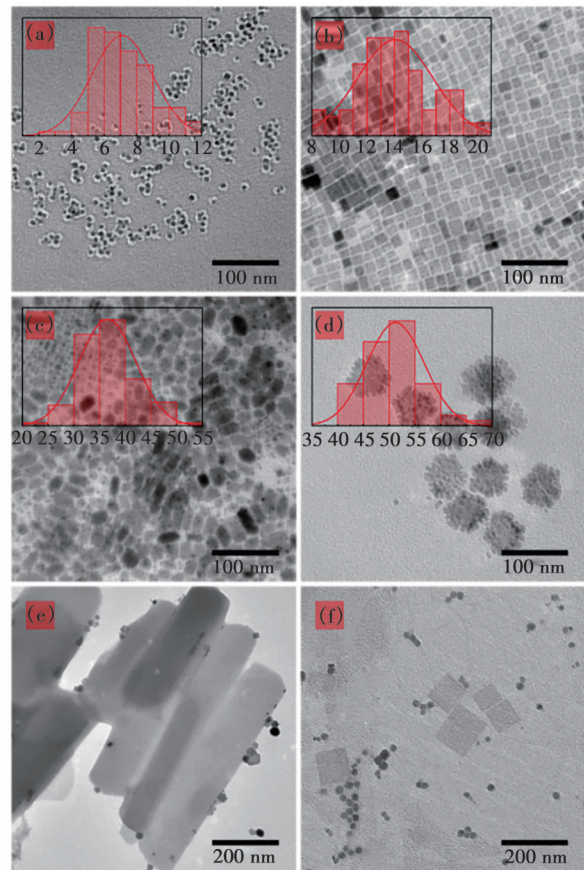


图 2 不同形貌 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ 钙钛矿纳米晶透射电镜图。(a)量子点;(b)纳米立方体;(c)纳米棒;(d)纳米花;(e)纳米带;(f)纳米片。插图为相应的粒径分布图

Fig.2 Transmission electron micrographs of CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ perovskite NCs of different morphologies. (a) Quantum dots (QDs). (b) Nanocubes (NCs). (c) Nanorods (NRs). (d) Nanoflowers (NFs). (e) Nanobelts (NBs). (f) Nanosheets (NSs). The inset shows the corresponding particle size distribution patterns

根据在 21° 和 30° 的衍射峰,可证明晶体结构为单斜相。单斜相的晶格参数 ($a = b = c = 0.583\ 0\ \text{nm}$) 与立方晶相的晶格参数 ($a = b = 0.582\ 7\ \text{nm}$, $c = 0.589\ 1\ \text{nm}$, $\gamma = 89.65^\circ$) 极其相似^[11],二者间的主要区别是八面体的倾斜角度小和结合角减小。可观察到稀土离子掺杂后,纳米晶体仍然保持较高的晶体质量,但是也存在杂质峰。杂质峰是 PbCl₂ 和非荧光相 CsPb₂Br₅,因为制备稀土掺杂钙钛矿纳米晶体需要较高的反应温度,由于 PbCl₂ 在高温下的溶解度较低,所以不可避免地会产生副产物。PbCl₂ 的溶解度可以通过增加 OA、OAm 和 ODE 的量进行调控,但这就会导致晶体的各向异性生长,从而生成非荧光相 CsPb₂Br₅^[17-18]。

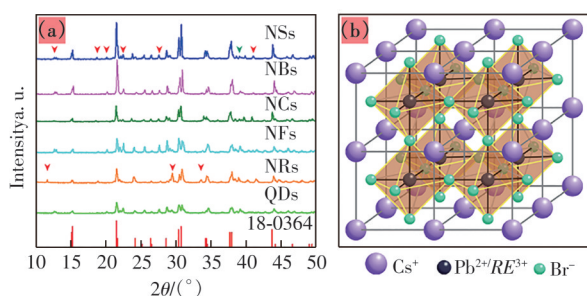


图 3 (a)CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶多形貌晶体的 XRD 谱,绿色和红色标记分别为 PbCl₂ 和 CsPb₂Br₅; (b)晶胞图

Fig.3 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺ perovskite NCs. (a)X-ray diffraction patterns of NCs with different morphologies, green and red marker denote PbCl₂ and CsPb₂Br₅ phases, respectively. (b)Schematic illustration of perovskite crystal structure

钙钛矿纳米晶体的 ABX₃(A=Cs⁺,B=Pb²⁺,X=Br⁻)每个单元由 5 个原子组成,并显示规则的均质结构。阳离子 B 附近有 6 个阴离子 X,阳离子 A 附近有 12 个阴离子 X,如图 3(b)所示^[9,19-20]。稀土离子替代的是钙钛矿纳米晶体的 B 阳离子位,这与之前的报道相一致^[3]。

元素周期表中的很多元素^[1,16](碱土金属、过渡族金属等)可以掺杂到钙钛矿材料的晶格中,但是却很少有可以使钙钛矿结构稳定。幸运的是,三价稀土离子可以很好地稳定钙钛矿纳米结构。掺杂的成功与否和掺杂后晶体结构的稳定性可以通过计算缺陷容忍因子 t 和八面体因子 μ 来表示。CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体的 t 和 μ 分别由公式(1)、(2)进行计算^[1,19,21-23]:

$$t = (R_A + R_X) / [\sqrt{2} (R_B + R_X)], \quad (1)$$

$$\mu = R_B / R_X, \quad (2)$$

两数值与晶体结构稳定性有关,因此可以通过恰当的 t 和 μ 来选择合适的稀土离子进行掺杂。 R_A 、 R_B 和 R_X 分别指 A、B 和 X 的离子半径。对于 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体,Cs⁺、Pb²⁺、Br⁻、Yb³⁺ 和 Er³⁺ 的离子半径分别为 170 pm、120 pm、195 pm、86 pm 和 88 pm,根据公式(1)、(2)计算得到 t 为 0.88, μ 值为 0.50^[24]。对于结构稳定的钙钛矿材料, t 的数值保持在 0.76~1.13, μ 的数值保持在 0.44~0.89,在该数值范围内的钙钛矿纳米晶体表现出良好的结构稳定性^[19]。通过第一原理密度泛函理论(DFT)计算点缺陷的形成能及其对电子结构的影响,从而确定了掺杂钙钛矿纳米晶体的 t 和 μ 的数值^[25]。基于以上两个数值,我们可以选

择合适的稀土离子替代晶格内的 B 位阳离子,这为实现稀土离子成功掺杂到钙钛矿纳米晶格中提供了有利的理论支持。如表 2 所示,稀土离子的成功掺杂可以通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进一步证明。

表 2 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶的 ICP-OES 结果

Tab.2 ICP-OES characterization of CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺

	QDs	NCs	NRs	NFs	NBs	NSs
Yb ³⁺ /%	4.7	6.3	9.5	4.6	2.8	8.8
Er ³⁺ /%	1.2	1.6	3.4	1.1	0.9	2.7

3.3 上转换荧光光谱、基质荧光光谱与激发光谱结果分析

图 4(a)所示为不同形貌 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体的上转换荧光光谱,所有形貌的纳米晶体都显示出 Er³⁺ 的特征发射带。在 980 nm 近红外光激发下,CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体呈现出明亮的位于 540 nm 处的绿色上转换发光和位于 646 nm 处的红色发光,且相应的半高全宽约为 14 nm。图中的插图分别为在日光灯下和近红外光下拍摄的照片,其中在日光灯下可以用肉眼观察到明亮的黄色粉末状样品,而在近红外光照射下可以观察到绿色的上转换荧光。

图 4(b)为 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体在 365 nm 紫外光激发下的荧光光谱和相应的激发光谱,分别监测了 405 nm、430 nm 和 455 nm 三个发射峰^[26]。在 365 nm 紫外光激发下,CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体的基质发光光谱与掺杂前表现出明显的不同,显示出多峰发射和更宽的半高全宽,这可能是由于掺杂后的纳米晶体的晶格对称性和带隙改变引起的^[27]。所监测的三个发光峰的激发光谱显示出非常形似的轮廓,这表明所有这些发光带均源于卤化物主体的相同发光中心。而在 980 nm 近红外光的激发下,出现了一组来自 Er³⁺ 的尖锐且典型的发射峰,分别位于绿色的 540 nm 处和红色的 646 nm 处,分别对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2}、⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2}-⁴I_{15/2} 跃迁。作为敏化剂,Yb³⁺(²F_{7/2}-²F_{5/2})吸收能量并转移到 Er³⁺,从而产生上转换荧光现象。CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体的上转换能级图如图 4(c)所示。Yb³⁺ 在 980 nm 激发后将能量传递给 Er³⁺,激发能将基态电子激发至高能级状态 ⁴H_{11/2},然后非辐射弛豫到中间态 ⁴I_{13/2} 时,吸收第二光子能量 Er³⁺ 的 ⁴F_{9/2} 能级被填充,产生 646 nm 的上转换荧光。受激电子

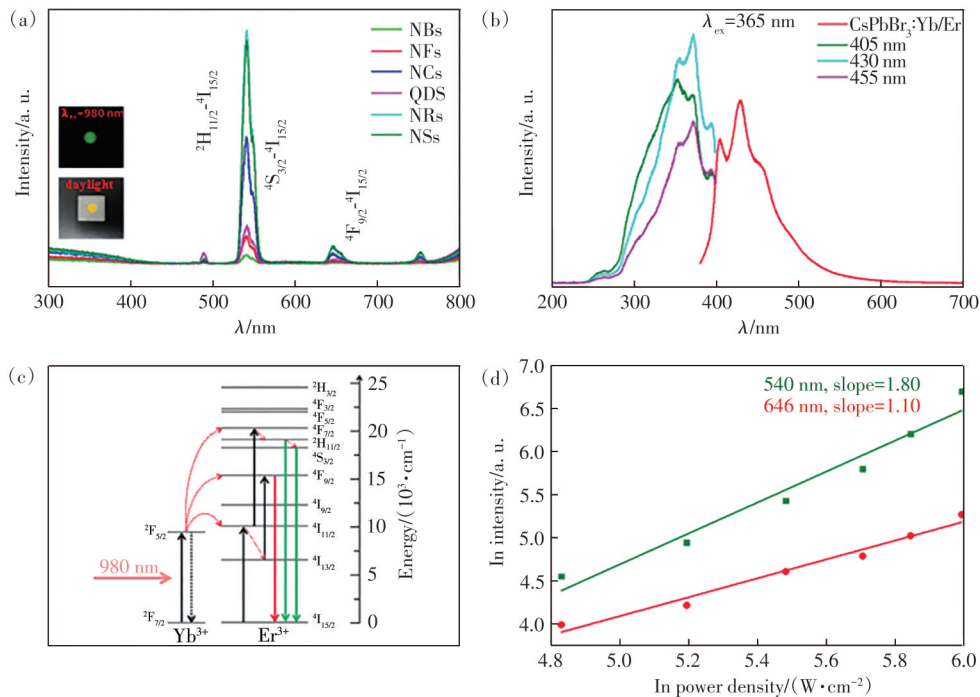


图 4 CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶:(a)上转换荧光光谱,插图分别是近红外光和日光下拍摄的照片;(b)365 nm 激发下的荧光光谱;(c)上转换发光过程能级示意图;(d)上转换荧光强度和激发功率的关系

Fig.4 (a) UC PL of different morphologies of CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺ perovskite NCs, insets are the photographs taken under the 980 nm excitation and daylight illumination, respectively. (b) Luminescence spectra under UV excitation and corresponding excitation spectra. (c) Energy level diagram of the UCL process. (d) Double logarithmic plots of intensity vs 980 nm excitation power

在⁴H_{11/2}能级上的另一条途径是通过吸收另一种近红外光子能量用于填充⁴F_{7/2}能级,然后非辐射弛豫到²H_{11/2}和⁴S_{3/2}态,最后跃迁到基态⁴I_{15/2},从而发出540 nm的光。当Er³⁺的浓度足够高时,会引起强烈的离子-离子间相互作用,导致能量转移过程是主要的上转换发光机制^[2]。如图4(d)所示,对于CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶体的上转换荧光发射,发光强度与激发功率的双对数曲线线性拟合斜率大于1^[2],这说明CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶体的上转换荧光发射是双光子过程,同时也论证了能量传递是上转换发光的主要机理。

3.4 FTIR 结果分析

图5为通过改进的热注入方法合成稀土掺杂钙钛矿纳米晶格的红外光谱。从图中可以看出,结合在晶体表面的官能团是溶剂和络合剂的特征基团,为OA, OAm作为表面配体结合在纳米晶体的表面^[17]。

3.5 稳定性结果分析

限制钙钛矿材料在现实中应用的主要因素之一是其化学性能稳定性,钙钛矿材料对周围环境(水、氧、湿度、温度以及氧化还原环境)极其依赖,但是稀土离子掺杂后的钙钛矿纳米晶体对周围环

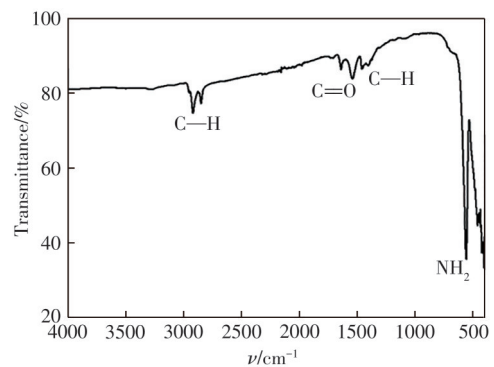


图 5 CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶的傅里叶变换红外光谱

Fig.5 Fourier transform infrared spectra of CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺ perovskite NCs

境的稳定性得到了极大改善^[26,28-29]。CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶体在周围环境中存储180 d后仍能保持较好的发光现象,这对于钙钛矿材料在各个领域中的应用至关重要。图6为CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶体在合成180 d后的上转换荧光光谱, CsPbBr₃:Yb³⁺, Er³⁺钙钛矿纳米晶体的发光强度仍然保持原始发光强度的56%。掺杂稀土离子后,钙钛矿纳米晶体稳定性得到改善的原因可能是由于稀土离子的引入会减低晶体表面的缺陷

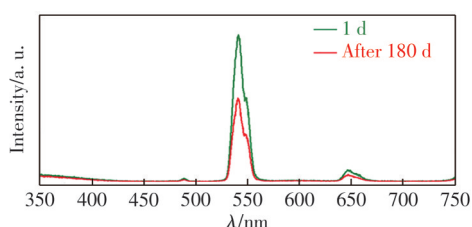


图 6 CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶在周围环境下 180 d 前后的上转换荧光光谱

Fig.6 UCL before and after 180 d in the surrounding environment

状态^[1],从而提高了稳定性。总之,掺杂稀土离子的钙钛矿材料不仅具有基质材料本身和稀土离子的优异性能,而且改善了钙钛矿材料对周围环境的稳定性,为材料的实际应用提供了可能性。

4 结 论

本文通过热注入方法合成了单分散的钙钛矿纳米晶体,并且可以通过反应温度、时间、前驱体注

入温度以及溶剂和络合剂之间的配比来对纳米晶体的形貌进行调控。在 980 nm 近红外光激发下,CsPbBr₃:Yb³⁺,Er³⁺钙钛矿纳米晶体在 540 nm 和 646 nm 处显示出 Er³⁺ 的特征发射,且半高全宽为 14 nm,具有低的激发能阈值、较大的穿透深度、较小的生物损伤,并且如此窄的发光峰可以提高色彩饱和度、纯度和成像分辨率。重要的是,稀土掺杂钙钛矿纳米晶体不仅可以产生上转换发光现象,使其有可能应用于生物医学成像和治疗中,还可以改善材料在周围环境的稳定性。尽管如此,钙钛矿材料在实际应用中仍存在许多技术挑战,例如 Pb²⁺ 的存在所具有的毒性、钙钛矿材料对水的极不稳定性以及上转换发光效率低等,这就需要对材料进行更深入的研究以优化上转换钙钛矿纳米材料的性能。

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.20240138>.

参 考 文 献:

- [1] ZENG Z C, XU Y S, ZHANG Z S, *et al.* Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(4): 1109-1143.
- [2] ZHENG W, HUANG P, GONG Z L, *et al.* Near-infrared-triggered photon upconversion tuning in all-inorganic cesium lead halide perovskite quantum dots [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3462.
- [3] FANIZZA E, CASCELLA F, ALTAMURA D, *et al.* Post-synthesis phase and shape evolution of CsPbBr₃ colloidal nanocrystals: the role of ligands [J]. *Nano Res.*, 2019, 12(5): 1155-1166.
- [4] WU M, SONG E H, CHEN Z T, *et al.* Single-band red upconversion luminescence of Yb³⁺-Er³⁺ via nonequivalent substitution in perovskite KMgF₃ nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(8): 1675-1684.
- [5] BAI Y D, LI Y M, WANG R, *et al.* Low toxicity, high resolution, and red tissue imaging in the *in vivo* of Yb/Tm/GZO@SiO₂ core-shell upconversion nanoparticles [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5346-5355.
- [6] 唐静, 陈力, 谢婉莹, 等. 3d⁵金属离子共掺杂 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶的上转换发光 [J]. *发光学报*, 2016, 37(9): 1056-1065.
TANG J, CHEN L, XIE W Y, *et al.* Upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er nanocrystals co-doped with 3d⁵ metal ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(9): 1056-1065. (in Chinese)
- [7] QI C Y, CHEN L, GAO Y, *et al.* Digestive ripening-mediated growth of NaYbF₄:Tm@NaYF₄ core-shell nanoparticles for bioimaging [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(10): 10049-10056.
- [8] MILSTEIN T J, KLUHERZ K T, KROUPA D M, *et al.* Anion exchange and the quantum-cutting energy threshold in ytterbium-doped CsPb(Cl_{1-x}Br_x)₃ perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(3): 1931-1937.
- [9] LUO B B, LI F, XU K, *et al.* B-site doped lead halide perovskites: synthesis, band engineering, photophysics, and light emission applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(10): 2781-2808.
- [10] AHARON S, ETGAR L. Two dimensional organometal halide perovskite nanorods with tunable optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(5): 3230-3235.
- [11] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [12] ZHANG D D, YU Y, BEKENSTEIN Y, *et al.* Ultrathin colloidal cesium lead halide perovskite nanowires [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(40): 13155-13158.

- [13] SHAMSI J, DANG Z Y, BIANCHINI P, *et al.* Colloidal synthesis of quantum confined single crystal CsPbBr₃ nanosheets with lateral size control up to the micrometer range [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(23): 7240-7243.
- [14] IMRAN M, DI STASIO F, DANG Z Y, *et al.* Colloidal synthesis of strongly fluorescent CsPbBr₃ nanowires with width tunable down to the quantum confinement regime [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(18): 6450-6454.
- [15] ALMEIDA G, GOLDONI L, AKKERMAN Q, *et al.* Role of acid-base equilibria in the size, shape, and phase control of cesium lead bromide nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1704-1711.
- [16] ZHOU Y, CHEN J, BAKR O M, *et al.* Metal-doped lead halide perovskites: synthesis, properties, and optoelectronic applications [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19): 6589-6613.
- [17] ZHANG Y N, SIEGLER T D, THOMAS C J, *et al.* A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of metal halide perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(13): 5410-5423.
- [18] ZHANG X L, XU B, ZHANG J B, *et al.* All-inorganic perovskite nanocrystals for high-efficiency light emitting diodes: dual-phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ composites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(25): 4595-4600.
- [19] SHAMSI J, URBAN A S, IMRAN M, *et al.* Metal halide perovskite nanocrystals: synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5): 3296-3348.
- [20] SHI S, SUN L D, XUE Y X, *et al.* Scalable direct writing of lanthanide-doped KMnF₃ perovskite nanowires into aligned arrays with polarized up-conversion emission [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(5): 2964-2969.
- [21] VIETEN J, BULFIN B, HUCK P, *et al.* Materials design of perovskite solid solutions for thermochemical applications [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(4): 1369-1384.
- [22] MOURE C, PEÑA O. Recent advances in perovskites: processing and properties [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2015, 43(4): 123-148.
- [23] LU C H, BIESOLD-MCGEE G V, LIU Y J, *et al.* Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(14): 4953-5007.
- [24] HU Q S, LI Z, TAN Z F, *et al.* Rare earth ion-doped CsPbBr₃ nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(2): 1700864.
- [25] YIN J, AHMED G H, BAKR O M, *et al.* Unlocking the effect of trivalent metal doping in all-inorganic CsPbBr₃ perovskite [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(3): 789-795.
- [26] LI X Y, YANG C B, YU Y L, *et al.* Dual-modal photon upconverting and downshifting emissions from ultra-stable CsPbBr₃ perovskite nanocrystals triggered by co-growth of Tm:NaYbF₄ nanocrystals in glass [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(16): 18705-18714.
- [27] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [28] QIAO Y, LI S H, LIU W H, *et al.* Recent advances of rare-earth ion doped luminescent nanomaterials in perovskite solar cells [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(1): 43.
- [29] SETH S, AHMED T, DE A, *et al.* Tackling the defects, stability, and photoluminescence of CsPbX₃ perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(7): 1610-1618.



陈修齐(1998-),女,吉林长春人,硕士研究生,2020年于通化师范学院获得学士学位,主要从事稀土掺杂纳米发光材料的研究。

E-mail: misschenxiuji@foxmail.com



陈力(1974-),男,黑龙江五常人,博士,教授,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事低维掺杂发光材料与光物理及纳米光子学的研究。

E-mail: chenli@ccut.edu.cn



王丽丽(1979-),女,黑龙江七台河人,博士,教授,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

E-mail: wanglili@ccut.edu.cn