

# 共沉淀法制备 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$ 双钙钛矿及其近红外发光性能

王马超<sup>1,2</sup>, 唐扬敏<sup>1,2</sup>, 邓明雪<sup>1</sup>, 周真真<sup>1</sup>, 刘小峰<sup>3</sup>, 王家成<sup>1,2</sup>, 刘茜<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100864; 3. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

**摘要:** 间接带隙的  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  双钙钛矿材料具有近红外宽波段发射特性, 但低发光效率限制了其在近红外发光领域的应用。本工作通过共沉淀法快速制备微米级尺寸的  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  双钙钛矿晶体, 实现了近红外荧光增强, 并系统研究了其光学吸收、光致发射(PL)、光致激发(PLE)、时间分辨光致发光和荧光量子效率(PLQY)等光学性能。共沉淀法制备的  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  的光学带隙为 3.06 eV。在 350 nm 紫外光激发下, 可以观察到峰值位于 680 nm 的近红外宽峰发射, 这源于自陷激子发光。通过引入  $\text{Tm}^{3+}$  作为新的发光中心, 实现了 810 nm 波段的近红外发光增强, 在 780~830 nm 波段荧光量子效率(PLQY)从 1.67% 提高到 11.77%, 提高了 6.05 倍。在 650~900 nm 波段,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  的近红外 PLQY 高达 25.22%。本研究证明了共沉淀法快速制备的  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  钙钛矿作为新型近红外光源材料的可行性。

**关键词:** 近红外发光; 自陷激子; 共沉淀; 双钙钛矿;  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$

中图分类号: TQ422 文献标志码: A

## $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$ Double Perovskite: Coprecipitation Preparation and Near-infrared Emission

WANG Machao<sup>1,2</sup>, TANG Yangmin<sup>1,2</sup>, DENG Mingxue<sup>1</sup>, ZHOU Zhenzhen<sup>1</sup>,  
LIU Xiaofeng<sup>3</sup>, WANG Jiacheng<sup>1,2</sup>, LIU Qian<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100864, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:**  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  double perovskite with indirect band demonstrates near-infrared (NIR) wide-band emission, but its low efficacy limits its potential applications in the field of NIR. In this work, micron-sized  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  double perovskites were synthesized *via* the coprecipitation method, which shows enhanced NIR emission. Their optical absorption, photoluminescence emission (PL) and excitation (PLE), time-resolved photoluminescence, and photoluminescence quantum yield (PLQY) were investigated. The  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  shows optical bandgap of 3.06 eV and NIR broad emission peaking at 680 nm under

收稿日期: 2023-01-03; 收到修改稿日期: 2023-03-15; 网络出版日期: 2023-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(92163117, 62175210); 上海市自然科学基金(20ZR1465900, 22ZR1472100)

National Natural Science Foundation of China (92163117, 62175210); Shanghai Municipal Natural Science Foundation (20ZR1465900, 22ZR1472100)

作者简介: 王马超(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangmachao21@mails.ucas.ac.cn

WANG Machao (1998-), male, Master candidate. E-mail: wangmachao21@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 王家成, 研究员. E-mail: jiacheng.wang@mail.sic.ac.cn; 刘茜, 研究员. E-mail: qianliu@mail.sic.ac.cn

WANG Jiacheng, professor. E-mail: jiacheng.wang@mail.sic.ac.cn; LIU Qian, professor. E-mail: qianliu@mail.sic.ac.cn

350 nm excitation due to recombination of self-trapped excitons (STEs). Meanwhile, a new emission peak could be observed at 810 nm due to  $\text{Tm}^{3+}$  doping. The PLQY in the band range of 780–830 nm can be increased by 6.05 times from 1.67% to 11.77% and in the band range of 650–900 nm can reach 25.22%. This study proves the feasibility of  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  double perovskite as new NIR emission material.

**Key words:** near-infrared emission; self-trapped excitons; coprecipitation; double perovskite;  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$

波长位于 650~950 nm 的近红外一区(NIR-I)发光在光催化、食品分析、健康检测以及夜视等领域具有广阔应用前景<sup>[1-4]</sup>。特别地, 810 nm 的近红外光广泛应用于伤口愈合、光催化以及黄斑治疗领域<sup>[5-7]</sup>。目前, 商用近红外光源有钨卤灯、激光二极管和超连续谱激光器, 但是存在耗电量高、寿命短、易产生大量热量和器件结构不紧凑等缺点<sup>[8]</sup>。NIR 发光二极管(LED)是产生 NIR 的理想光源。卤化铅钙钛矿(LHPs)作为 NIR 光源的基质材料, 具有高吸收系数、高载流子迁移率、可调带隙和可液相制备的优点<sup>[9-12]</sup>。目前, 通过有机基团杂化、低维纳米化等方式, 可以实现 LHPs 的 NIR-I 发射<sup>[13-14]</sup>。遗憾的是, LHPs 中 Pb 元素的毒性及其结构对光、热和湿度的弱稳定性限制了其在商业上的应用推广。

间接带隙的  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  双钙钛矿材料具有低环境毒性和优异稳定性特点, 在 NIR 发光领域具有潜在的应用价值。科研人员通常采用掺杂或合金化来提高  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  在 NIR 波段的发光强度<sup>[15]</sup>。Luo 等<sup>[16]</sup>采用 Ag、Na 合金化途径制备了  $\text{Cs}_2(\text{Ag}/\text{Na})\text{InCl}_6$  双钙钛矿, 通过操纵自陷激子波函数的奇偶性并降低半导体的电子维数来打破暗转变(反转-对称性引起的奇偶禁止跃迁), 实现了荧光增强。Zhang 等<sup>[17]</sup>通过水热法合成了  $\text{Cs}_2(\text{Ag}/\text{Na})\text{BiCl}_6$  双钙钛矿, 将发射峰引入 NIR 波段。但是自陷激子的发射峰与能带的边缘态无关, 掺杂不会使发射峰发生位移。Yao 等<sup>[18]</sup>通过热注入法合成的  $\text{Cs}_2(\text{Ag}/\text{Na})\text{BiCl}_6$  具有 20% 的荧光量子效率, 目前  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  在近红外波段的发射仍需增强。

本工作通过共沉淀法成功快速制备了 Ag/Tm 双掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6(\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+})$  微晶双钙钛矿, 对材料进行了全面的光学性能表征, 结合拉曼光谱和 X 射线光电子能谱等研究了发光机制。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

$\text{CsCl}$ (99.999%, Aladdin)、 $\text{NaCl}$ (99.99%, Adamas)、 $\text{AgCl}$ (99.5%, Aladdin)、 $\text{BiCl}_3$ (99.0%, Adamas)、

$\text{HCl}$ (AR, 沪试)、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ (AR, 沪试)、无水乙醇(AR, 上海凌峰)。

### 1.2 材料合成

实验过程中进行遮光处理, 防止  $\text{AgCl}$  分解。首先, 将 0.2 mmol 的  $\text{AgCl}$ , 1.8 mmol 的  $\text{NaCl}$ , 2 mmol 的  $\text{BiCl}_3$ , 2 mmol 的  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  溶于 20 mL 的浓盐酸形成前驱体溶液。然后, 将装有前驱体溶液的烧瓶置于 100 °C 油浴中搅拌。溶液澄清后, 再加入 4 mmol 的  $\text{CsCl}$ , 继续搅拌 20 min, 充分反应后形成钙钛矿微晶。停止加热后继续搅拌 10 min, 以确保反应完全。钙钛矿微晶溶液抽滤后, 固体用无水乙醇洗涤。所有样品除了前驱体溶液制备不同, 其他合成过程相同。其中未掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  钙钛矿前驱体溶液通过将 2 mmol 的  $\text{NaCl}$  和 2 mmol 的  $\text{BiCl}_3$  溶于 20 mL 的浓盐酸获得。Ag 单掺杂的  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  钙钛矿前驱体溶液通过将 0.2 mmol 的  $\text{AgCl}$ , 1.8 mmol 的  $\text{NaCl}$  和 2 mmol 的  $\text{BiCl}_3$  溶于 20 mL 的浓盐酸获得。所获的钙钛矿样品置于 80 °C 的烘箱中干燥过夜后, 取出并在室温下储存, 得到  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  和  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  钙钛矿微晶。

### 1.3 性能测试

采用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/max 2550V,  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda=0.154187$  nm, XRD)测试样品的晶体结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(安捷伦, ICPOES730)进行元素含量分析。采用扫描电子显微镜(日立, SU8200, SEM)表征样品表面形貌, 能量色散 X 射线谱图(EDS)分析样品的表面元素分布。采用 X 射线光电子能谱仪(岛津, AXIS ULTRA DLD, 单色铝靶, XPS)表征样品的分子结构和原子价态。采用拉曼光谱仪(HORIBA HR Evolution, 532 nm 激发光源)分析样品的分子结构。采用紫外分光光度计(Shimadzu, UV-2600,  $\text{BaSO}_4$  作为参比样品)记录样品的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱图。采用稳态/瞬态荧光光谱仪(Edinburgh, FLS1000)的动力学模式测试衰变曲线。采用 UV-NIR 绝对光致发光量子产率光谱仪(Hamamatsu Photonics, Quantaaurus QY Plus C13534-12)测量样品的光致发光量子效率(PLQY)。

## 2 结果与讨论

通过共沉淀法合成 Ag/Tm 双掺杂的  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  双钙钛矿。在典型的合成过程中, 首先  $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{BiCl}_3$  和  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  按照化学计量比溶解在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  浓盐酸中, 然后加入  $\text{CsCl}$ , 形成钙钛矿微晶。如图 1(a)所示,  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  微晶具有典型的钙钛矿结构, 晶格中每个  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Na}^+$  离子与 6 个  $\text{Cl}^-$  离子形成  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  和  $[\text{NaCl}_6]^{5-}$  单元,  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  与  $[\text{NaCl}_6]^{5-}$  八面体交替堆叠,  $\text{Cs}^+$  离子占据结构中的间隙位置。掺杂 Ag/Tm 后, 部分  $\text{Na}^+$  离子位置被  $\text{Ag}^+$  离子占据, 同时  $\text{Tm}^{3+}$  离子占据部分  $\text{Bi}^{3+}$  离子位置, 形成新的  $[\text{AgCl}_6]^{5-}$  和  $[\text{TmCl}_6]^{3-}$  单元。样品的 XRD 图谱如图 1(b)所示, 掺杂 Ag/Tm 前后的样品都呈现出与  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  一样的  $\text{Fm-3m}$  空间群的立方相结构, 且无杂质峰。该空间群在结构上的高度对称性限制了  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  中  $\text{Bi}^{3+}$  的光学吸收, 可以通过掺杂获得改善。图 1(c)为  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  的 SEM 照片和 EDS 元素分布图, 显示样品颗粒在微米尺度, 呈现不规则形状, 各元素分布均匀。XRD 图谱和 EDS 元素分布图表明成功引入了  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子, 形成了合金相。在不同浓度掺杂的预实验中( $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{BiCl}_6:y\text{Tm}^{3+}$ , 其中 Ag 掺杂浓度  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ , 投料时  $\text{Tm}:\text{Bi}$  的原子比  $y=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ ,  $\text{BiCl}_3$  固定为  $2\text{ mmol}$ ),  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  具有最优发光性能。

通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测得 Ag 的实际掺杂浓度  $x\approx 0.1$ , Tm 浓度  $y\approx 0.04$ 。

图 2(a)显示了掺杂 Ag/Tm 前后样品的光学吸收光谱。所有晶体在  $200\sim 400\text{ nm}$  范围内有一个宽吸收带。在  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  中掺杂  $\text{Ag}^+$  后, 吸收带从  $350\text{ nm}$  红移至  $375\text{ nm}$ , 表明  $\text{Ag}^+$  掺杂可以降低  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  晶体的带隙能量。图 2(b)为通过吸收光谱拟合获得的 Tauc 谱图, 晶体的光学带隙从  $3.34\text{ eV}$  ( $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ) 降低到  $2.95\text{ eV}$  ( $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$ )。带隙减小与晶体价带中  $\text{Ag}4\text{d}$  轨道与  $\text{Cl}3\text{p}$  轨道的重叠有关<sup>[17]</sup>, 掺杂  $\text{Ag}^+$  可以将  $\text{Ag}4\text{d}$  轨道分量引入价带顶(VBM)。Ag 取代 Na 后,  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  之间的强耦合会引起  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  的宽带隙变窄。由 Tauc 图估计,  $\text{Tm}^{3+}$  取代  $\text{Bi}^{3+}$  后, 会导致材料带隙略微增大至  $3.06\text{ eV}$ 。

通过材料的 XPS 谱图和拉曼光谱分析掺杂  $\text{Ag}^+$  (合金化)产生的晶格畸变<sup>[19]</sup>。如图 3(a)所示, XPS 分析证实样品中的所有元素都处于预期的氧化态, 由于 Tm 掺杂浓度较低, 未出现相应的特征峰。图 3(b)中出现的  $\text{Ag}3\text{d}$  结合能峰, 证明样品中成功引入了  $\text{Ag}$ <sup>[20]</sup>。相应地, 如图 3(c~e)所示,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  的  $\text{Na}1\text{s}$ 、 $\text{Bi}4\text{f}$  和  $\text{Cl}3\text{p}$  的结合能与  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  相比分别降低了  $0.3$ 、 $0.3$  和  $0.1\text{ eV}$ 。XPS 分析表明材料中形成了  $[\text{AgCl}_6]^{5-}$  八面体取代原位置的  $[\text{NaCl}_6]^{5-}$  八面体。图 3(f)的拉曼光谱中  $288\text{ cm}^{-1}$  ( $35.78\text{ meV}$ )

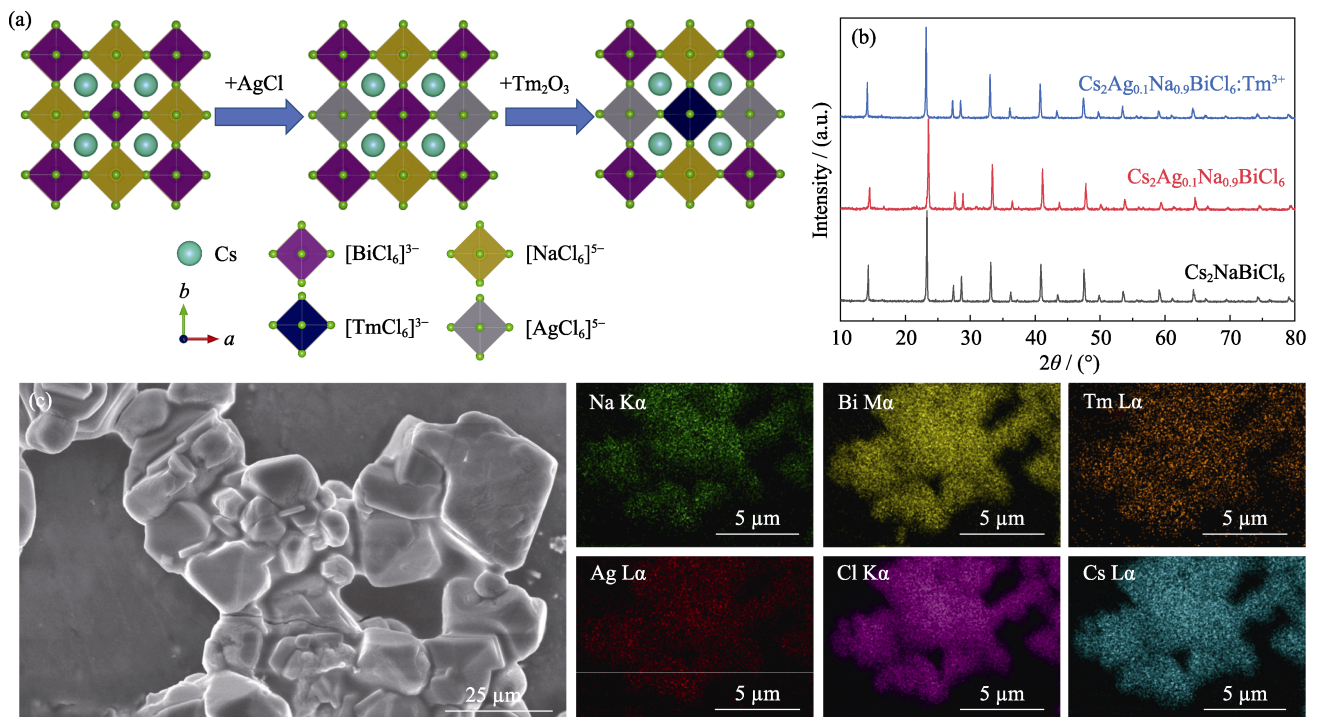


图1 晶体的结构表征

Fig. 1 Microstructure of crystals

(a) Crystal structure and (b) XRD patterns of  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$ , and  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$ ; (c) SEM image (left) and EDS elemental mappings (right) of  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$

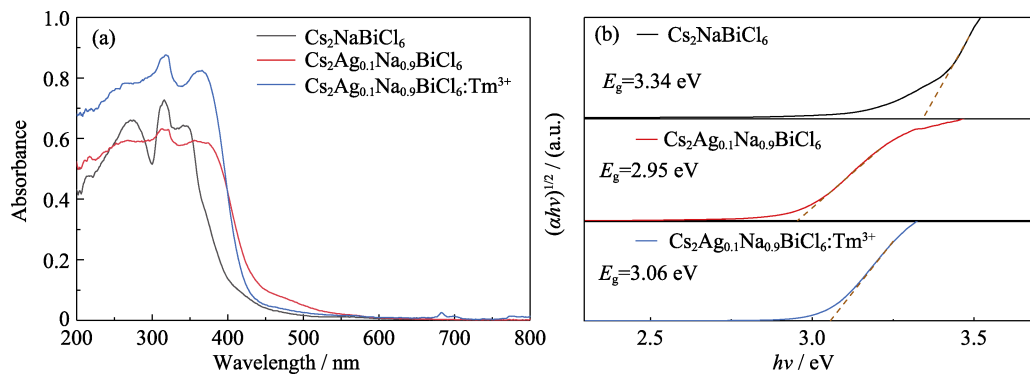


图 2  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  和  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  的光学带隙  
Fig. 2 Band gaps of  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$  crystals  
(a) Optical absorption; (b) Tauc plots. Colorful figures are available on the website

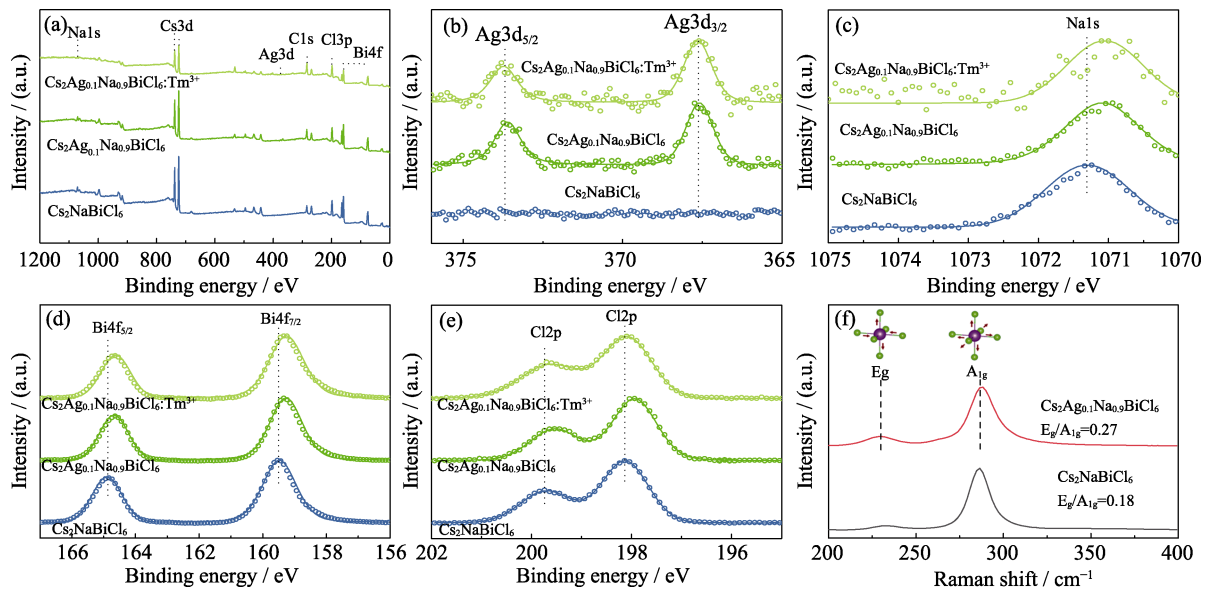


图 3 晶体的 XPS 和 Raman 表征

Fig. 3 XPS and Raman characterizations of crystals  
(a) Total XPS spectra, and (b) Ag 3d, (c) Na 1s, (d) Bi 4f, and (e) Cl 2p high-resolution XPS spectra of  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6:\text{Tm}^{3+}$ ; (f) Raman spectra of  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{BiCl}_6$  and  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$

处的主峰  $A_{1g}$  为纵向光学声子模式, 与  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  八面体中 Cl 原子对称拉伸振动相关。230  $\text{cm}^{-1}$  处强度较低的峰  $E_g$  与 Cl 原子的不对称拉伸振动相关。掺杂 Ag 后,  $E_g$  模式显著增强。 $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  八面体的  $A_{1g}$  纵向光学声子模式的能量 (35.78 meV), 表明主要声子模式涉及电子-声子耦合<sup>[21]</sup>。这种强电子-声子耦合有利于形成自陷激子, 实现自陷激子 (STEs) 发光。

为了研究共沉淀法制备的钙钛矿微晶的光学性能, 测量了样品的光致发光发射光谱 (PL)、激发光谱 (PLE)、荧光量子效率 (PLQY) 和荧光衰减曲线。通常, STEs 发射具有宽带发射、大斯托克斯位移和长光致发光衰减时间的特点。图 4(a) 显示  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  掺杂  $\text{Ag}^+$  后 PL 谱形基本保持不变, 在 350 nm 紫外光激发下, 发出明亮的橙光。晶体具有覆盖 450~900 nm 的宽发射带, 半高宽 (FWHM) 约为 250 nm,

可归因于  $[\text{AgCl}_6]^{5-}$  八面体产生的强 Jahn-Teller 畸变引起的本征自陷激子发射 (STEs)<sup>[21]</sup>。STEs 发射与能带边缘无关, 因此引入 Ag 仅改变  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  的带隙, 对 PL 峰位置几乎没有影响。引入 Tm 后, 样品在 810 nm 处出现新的尖锐发射峰, 对应于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  辐射跃迁。如图 4(b) 所示, PLE 显示出 250~390 nm 的宽激发带, 其主要由 298、320 和 345 nm 的三个激发峰组成, 来源于  $\text{Bi}^{3+}$  的  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_2$  和  $^3\text{P}_1$  激发<sup>[22]</sup>。样品表现出 335 nm 的大斯托克斯位移, 可以避免激发光源对荧光发射的干扰, 具有抗干扰强的优点。如图 4(c) 所示, 掺杂 Ag/Tm 后样品的 PL 积分强度在 NIR (650~900 nm) 波段显著提高。图 4(d) 表明, PLQY 具有相同的变化趋势, 掺杂 Ag/Tm 后样品在 650~900 nm 波段 PLQY 为从 9.44% (未掺杂样品) 提高到 25.22%, 在 780~830 nm 波段 PLQY 从



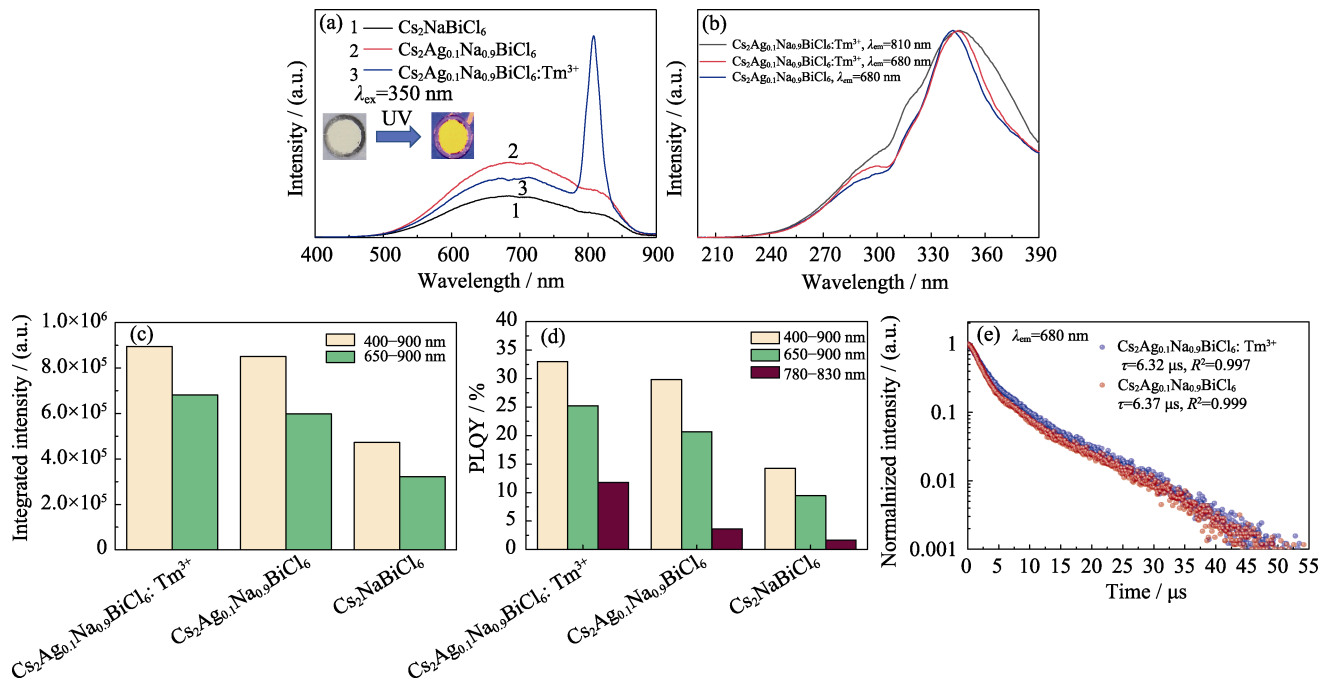


图 4 晶体的光学性能

Fig. 4 Optical properties of crystals

(a) Photoluminescence emission (PL) spectra, (c) integrated NIR emission intensity and (d) photoluminescence quantum yield (PLQY) of Cs<sub>2</sub>NaBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>; (b) excitation (PLE) spectra and (e) PL decay curves (λ<sub>em</sub> = 680 nm) of Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>; Colorful figures are available on website

1.67%提高到 11.77%，提高了 6.05 倍，对应 Tm<sup>3+</sup> 离子发光。图 4(e)为稀土元素 Tm 掺杂前后的荧光衰减曲线，激子寿命约 6.3 μs，符合 STEs 荧光寿命长的特点，同时表明引入 Tm 不会抑制 STEs 辐射跃迁过程。

最后，Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>在 810 和 680 nm 波长的激发光谱具有相似的形状(图 4(b))，这表明 Tm<sup>3+</sup>的激发能量源自 STEs 的复合辐射。整个能量传递过程如图 5 所示。在该系统中，激发能量首先被 Bi<sup>3+</sup>吸收，出现 Bi<sup>3+</sup>对应于 PLE 光谱的三种跃

迁：偶极允许跃迁为 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub>，自旋轨道允许跃迁 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub>，以及奇偶禁止跃迁 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub>。Ag<sup>+</sup>破坏了晶格对称性，<sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub> 禁止跃迁转变为允许跃迁。随后能量转移到 STEs 态，自陷激子复合释放能量，发出 450~900 nm 的宽带荧光。Tm<sup>3+</sup>吸收 STEs 的荧光能量实现 4f-4f 跃迁，最终发出对应于 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 能级跃迁的 810 nm 近红外光。

### 3 结论

本工作提供了一种快速制备 Ag/Tm 共掺杂 Cs<sub>2</sub>NaBiCl<sub>6</sub> 钙钛矿微晶的共沉淀合成方法。该材料具有优异的 NIR-I 光学性能。在 350 nm 紫外激发下，可以观察到位于 680 nm 的宽峰发射以及位于 810 nm 的发射尖峰，宽峰发射源自自陷激子发光。引入 Ag<sup>+</sup> 产生 Jahn-Teller 畸变，促进了 STEs 发射，提高了荧光强度。同时，稀土 Tm<sup>3+</sup> 充当新的发光中心，STEs 辐射的能量又再次被 Tm<sup>3+</sup> 利用，所以 780~830 nm 波段的 PLQY 高达 11.77%。这一研究结果为开发高性能近红外光电器件提供了一种新的材料选择。

### 参考文献:

[1] HAN G, LI G, HUANG J, *et al.* Two-photon-absorbing ruthenium complexes enable near infrared light-driven photocatalysis. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2288.

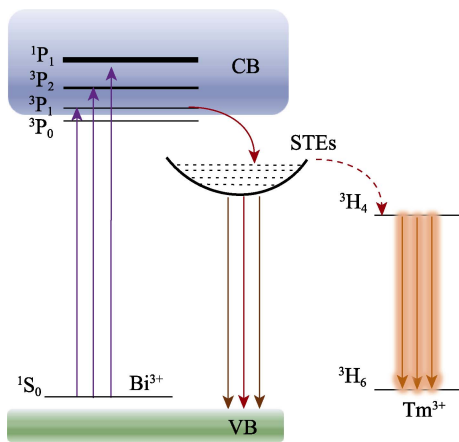


图 5 Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>的发光原理

Fig. 5 Schematic diagram of simplified energy levels for Cs<sub>2</sub>Ag<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>BiCl<sub>6</sub>:Tm<sup>3+</sup>

- [2] MARQUES E J, DE FREITAS S T, PIMENTEL M F, *et al.* Rapid and non-destructive determination of quality parameters in the ‘Tommy Atkins’ mango using a novel handheld near infrared spectrometer. *Food Chemistry*, 2016, **197**: 1207.
- [3] HAYASHI D, VAN DONGEN A M, BOEREKAMP J, *et al.* A broadband LED source in visible to short-wave-infrared wavelengths for spectral tumor diagnostics. *Applied Physics Letters*, 2017, **110(23)**: 233701.
- [4] LIU D, LI G, DANG P, *et al.* Simultaneous broadening and enhancement of  $\text{Cr}^{3+}$  photoluminescence in  $\text{LiIn}_2\text{SbO}_6$  by chemical unit cosubstitution: night-vision and near-infrared spectroscopy detection applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(26)**: 14644.
- [5] ZHAO H, JI T, SUN T, *et al.* Comparative study on photobio-modulation between 630 nm and 810 nm LED in diabetic wound healing both *in vitro* and *in vivo*. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 2022, **15(2)**: 2250010.
- [6] SHI L, REN X, WANG Q, *et al.* Tridecaboron diphosphide: a new infrared light active photocatalyst for efficient  $\text{CO}_2$  photoreduction under mild reaction conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(4)**: 2421.
- [7] FRIBERG T R, KARATZA E C. The treatment of macular disease using a micropulsed and continuous wave 810-nm diode laser. *Ophthalmology*, 1997, **104(12)**: 2030.
- [8] RAJENDRAN V, FANG M H, GUZMAN G N D, *et al.* Super broadband near-infrared phosphors with high radiant flux as future light sources for spectroscopy applications. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(11)**: 2679.
- [9] DE WOLF S, HOLOVSKY J, MOON S J, *et al.* Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5(6)**: 1035.
- [10] BRENNER T M, EGGER D A, KRONIK L, *et al.* Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**: 15007.
- [11] GUO B, LAI R, JIANG S, *et al.* Ultrastable near-infrared perovskite light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 2022, **16(9)**: 637.
- [12] VASILOPOULOU M, FAKHARUDDIN A, GARCÍA DE ARQUER F P, *et al.* Advances in solution-processed near-infrared light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 2021, **15(9)**: 656.
- [13] ZHAO X, TAN Z K. Large-area near-infrared perovskite light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 2020, **14(4)**: 215.
- [14] YUAN M, QUAN L N, COMIN R, *et al.* Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11(10)**: 872.
- [15] STROYUK O, RAIEVSKA O, HAUCH J, *et al.* Doping/alloying pathways to lead-free halide perovskites with ultimate photoluminescence quantum yields. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **62(3)**: e202212668.
- [16] LUO J, WANG X, LI S, *et al.* Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites. *Nature*, 2018, **563(7732)**: 541.
- [17] ZHANG G, WANG D, LOU B, *et al.* Efficient broadband near-infrared emission from lead-free halide double perovskite single crystal. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61(33)**: e202207454.
- [18] YAO M, WANG L, YAO J, *et al.* Improving lead-free double perovskite  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  nanocrystal optical properties via ion doping. *Advanced Optical Materials*, 2020, **8(8)**: 1901919.
- [19] HU Y, LI Z, WANG Z, *et al.* Suppressing local dendrites hotspot via current density redistribution using a superlithiophilic membrane for stable lithium metal anode. *Advanced Science*, 2023, doi: 10.1002/advs.202206995.
- [20] ZHENG Z, LIANG W, LIN R, *et al.* Facile synthesis of zinc indium oxide nanofibers distributed with low content of silver for superior antibacterial activity. *Small Structures*, 2023, **4(4)**: 2200291.
- [21] CHENG X, XIE Z, ZHENG W, *et al.* Boosting the self-trapped exciton emission in alloyed  $\text{Cs}_2(\text{Ag}/\text{Na})\text{InCl}_6$  double perovskite via  $\text{Cu}^+$  doping. *Advanced Science*, 2022, **9(7)**: 2103724.
- [22] ZHENG W, SUN R, LIU Y, *et al.* Excitation management of lead-free perovskite nanocrystals through doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(5)**: 6404.