

福建物构所提出Te⁴⁺敏化稀土掺杂Cs₂ZrCl₆实现高效近红外发光

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18408.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

全无机无铅金属卤化物因独特的光学性能和可溶液加工的特点，有望替代铅卤钙钛矿在LED、光电探测、太阳能电池等领域发挥重要作用。该类材料可通过掺杂过渡金属或 ns^2 电子组态离子实现在可见波段的高效发光，但其近红外（NIR）发光受限于掺杂稀土离子的 $f-f$ 禁戒跃迁吸收强度弱、发光效率低的瓶颈。实现无铅金属卤化物的高效NIR发光，对于新型NIR-LED器件及其应用开发具有重要意义。

近日，中国科学院福建物质结构研究所陈学元团队研究员郑伟等提出一种Te⁴⁺/Ln³⁺共掺杂策略，利用Te⁴⁺—Ln³⁺（Ln = Er、Nd、Yb）的高效能量传递过程，实现Cs₂ZrCl₆空位有序型双钙钛矿的高效NIR发光（图1）。研究通过Te⁴⁺单掺Cs₂ZrCl₆获得宽带黄光发射，发光量子产率达59.3%，并利用变温高分辨光谱、拉曼光谱等手段对Te⁴⁺的激发态动力学、电-声子耦合相互作用进行研究，揭示其发光来源于Te⁴⁺的³P₁—¹S₀电子跃迁。

进一步地，科研团队通过Te⁴⁺/Ln³⁺共掺杂Cs₂ZrCl₆，利用Te⁴⁺在近紫外（NUV）波段的¹S₀—³P₁吸收允许跃迁来提高材料的吸收效率，并通过Te⁴⁺—Ln³⁺的高效能量传递过程，实现了Er³⁺、Nd³⁺、Yb³⁺的高效多色NIR发光。在392 nm单一波长激发下，Cs₂ZrCl₆:Te⁴⁺/Ln³⁺呈现Te⁴⁺的宽带黄光发射，并观测到来自Er³⁺、Nd³⁺、Yb³⁺在1539 nm、1073 nm和1002 nm处的特征窄带NIR发射（图2），分别归属于Er³⁺的⁴I_{13/2}—⁴I_{15/2}、Nd³⁺的⁴F_{3/2}—⁴I₁和Yb³⁺的²F_{5/2}—²F_{7/2}电子跃迁，其中Er³⁺

⁴⁺ Er³⁺的声子辅助能量传递过程以及Te⁴⁺—Yb³⁺的荷移跃迁介导能量传递过程。

此外，研究还验证了该材料良好的结构、空气和发光稳定性，并将其与392 nm NUV-LED芯片封装研制出高性能的可见/近红外（vis/NIR）双波段发光的LED器件，证明其在无损检测、夜视照明、荧光成像领域的潜在应用（图3）。该研究提出了利用Te⁴⁺敏化稀土近红外发光的新策略，并为新型高效多功能的近红外发光金属卤化物的设计开发提供了新思路。相关研究成果发表在《德国应用化学》上，并被选为热点论文。研究工作得到中科院、国家自然科学基金和闽都创新实验室主任基金等的支持。

陈学元团队在无铅金属卤化物的激发态动力学、光学性能及应用研究方面取得了系列进展：通过Cu⁺掺杂提升自限激子态密度和辐射复合速率，实现Cs₂(Ag/Na)InCl₆双钙钛矿高效发光（[Adv. Sci.](#)）；通过A位阳离子替代与八面体结构基元调控，实现零维铟基卤化物纳米晶的高效全光谱可调谐发光（[Adv. Opt. Mater.](#)、[Nano Today](#)）；通过Bi³⁺/Te⁴⁺共掺杂实现Cs₂SnCl₆空位有序型双钙钛矿的双带可调谐白光发射（[Angew. Chem. Int. Ed.](#)）。

图1.基于Te⁴⁺/Ln³⁺共掺杂Cs₂ZrCl₆实现高效近红外发光：晶体结构示意图、电致发光光谱、Te⁴⁺ Ln³⁺能量传递示意图、vis/NIR-LED及照明成像。

图2.a、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Er}^{3+}$, b、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Nd}^{3+}$, c、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Yb}^{3+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 392$

nm) ; d、 Te^{4+} 的黄色发光以及 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 的近红外发光强度随 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 的浓度变化关系 ; 392 nm激发下 , g、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Er}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1539$ nm) , h、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Nd}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1073$ nm) , i、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/x\%\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 1002$ nm)的荧光衰减曲线。

图3.a、保存3个月前后 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: 0.5\%\text{Te}^{4+}/0.8\%\text{Er}^{3+}$

微晶的XRD谱图对比 ; b、保存3个月前后 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Te}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ 微晶 Te^{4+} 的黄色发光以及 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 的近红外发光强度对比 ; c、 $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: \text{Te}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ 与392 nm NUV-LED芯片封装的vis/NIR-LED的电致发光光谱及对应的发光照片 (驱动电流为40 mA) ; d、不同条件拍摄的多肉植物照片 : 1、日光下 , 2、暗室 , 3-6、vis/NIR-LED照射下 , 1-3和4-6分别由可见和近红外相机拍摄。

研究团队单位 : 福建物质结构研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有 , 请勿用于商业用途 , [爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发