

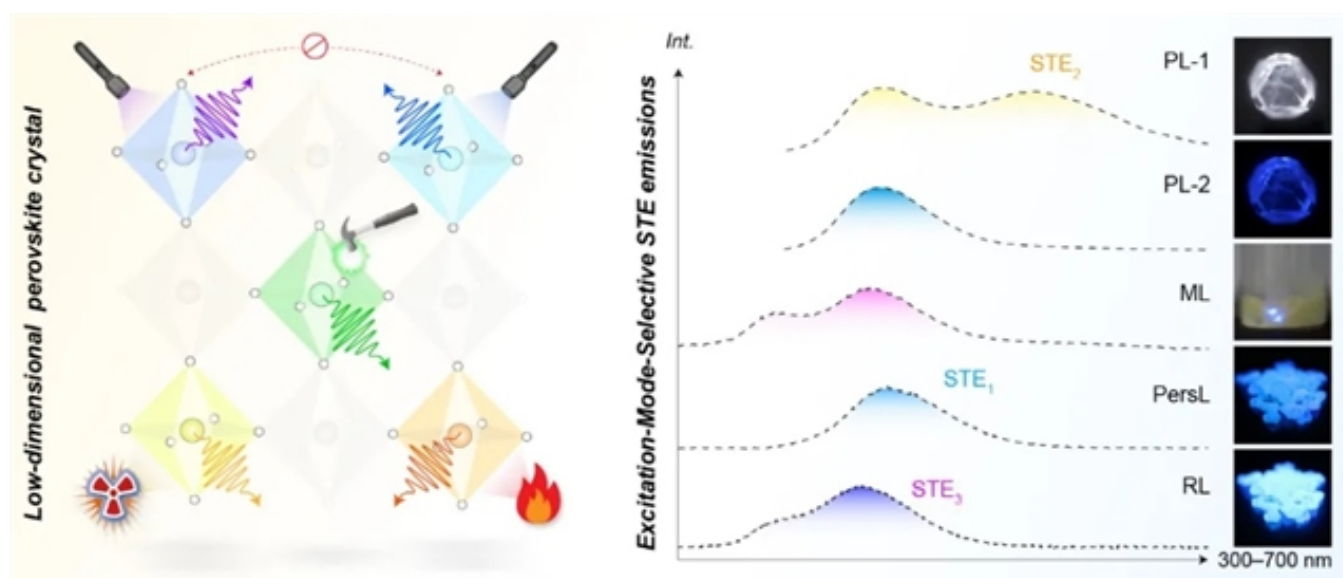
无机卤化物钙钛矿晶体中多激子态的选择性激励

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/31917.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！

无机卤化物钙钛矿晶体中多激子态的选择性激励。



导读

近年来，智能发光材料凭借激发响应的快速光切换特性在传感、光电子学、信息技术等前沿应用中引起了广泛关注。其中，稀土或过渡金属离子的特征发射所展现的多样性和灵活性，使得掺杂型无机发光材料成为激励/刺激响应发光研究的核心焦点。目前，研究人员已在离子掺杂型氧化物发光体系中实现了多重通道（例如紫外/红外光子、高能射线、机械力等）激励/刺激下的可调谐光子发射。然而，氧化物体系通常需要在高温环境下合成，而复杂的离子掺杂组合往往伴随着不可避免的能量串扰，导致多激励发光效率低下且难于控制，显著限制了其实际应用的潜力。

针对以上问题，香港城市大学王锋团队河北大学索浩团队联合西北大学郭崇峰团队，采用具有全无机卤化物双钙钛矿单晶作为研究对象，通过单一铯离子掺杂实现了可由紫外光、X射线以及机械力选择性激发的多重激子发射。通过减小能量串扰和散射效应，在单一晶体中成功记录到了高

效光致发光、超长余辉发射以及可重复力致发光现象。该工作的发现不仅为金属卤化物钙钛矿的研究提供了创新思路，也拓展了其应用范围，尤其在信息加密和一体化认证技术方面表现出广阔应用前景。

该研究成果以Excitation-Mode-Selective Emission through Multiexcitonic States in a Double Perovskite Single Crystal为题在线发表在国际光学顶尖期刊《Light: Science Applications》。河北大学索浩为该论文的第一兼通讯作者，香港城市大学王锋和西北大学郭崇峰为论文的通讯作者，其他主要合作学者包括济南大学张玉海教授、南京邮电大学陈冰教授以及南洋理工大学李述周教授。

研究背景

近年来，全无机金属卤化物钙钛矿作为新一代发光材料，因其独特的主-客体结构、溶液可加工性以及可调谐的光致发光特性，在照明显示、辐射探测、先进传感等领域展现出广阔的应用前景。这类低维金属卤化物的发光主要源于自陷激子（Self-trapped excitons, STEs）复合，通常具有宽带发射、较大的斯托克斯位移以及较小的自吸收等特点。此外，空位有序的排列有效抑制了多面体间的能量串扰，有利于高效STEs发射的选择性激励。与高温制备的粉末材料相比，钙钛矿单晶的高透明性还能显著减少散射效应，从而提升光子传输和输出。当前，研究人员已通过精确控制激发波长，在一些零维金属卤化物（如Cs₂ZrCl₆:Sb³⁺）中实现了多激子发射的动态切换。但针对无机金属卤化物晶体在X射线和机械力刺激下STEs发射调控的研究相对滞后。因此，亟待拓展无机金属卤化物钙钛矿在多重激励/刺激通道下的光学特性，以满足其在实际应用中的多样化需求。

创新研究

研究团队设计合成了铈离子掺杂的钪基双钙钛矿卤化物单晶，其中[ScCl₆]³⁻/[SbCl₆]³⁻八面体被[NaCl₆]⁵⁻单元隔开，有效降低了晶体的电子维度。由于自陷态激子相互独立的特性，通过控制激发波长可以获得蓝光和白光发射的动态切换，其内量子产率均接近100%。实验证实晶体中位于450 nm和570 nm的发光分别来源于[SbCl₆]³⁻单元的高能和低能STEs能级。值得注意的是，稀土基双钙钛矿卤化物基质中的蓝色发射来源于原料中存在的铈离子杂质。此外，晶体在X射线激发下表现为高效明亮的紫蓝色辐射发光，其中位于350-400 nm的高能STEs与[ScCl₆]³⁻紧密相关。特别是在停止X射线激励后，晶体呈现了高亮度的蓝色余辉发光，余辉寿命最长可超过9小时，且具有优异的重复性和稳定性。

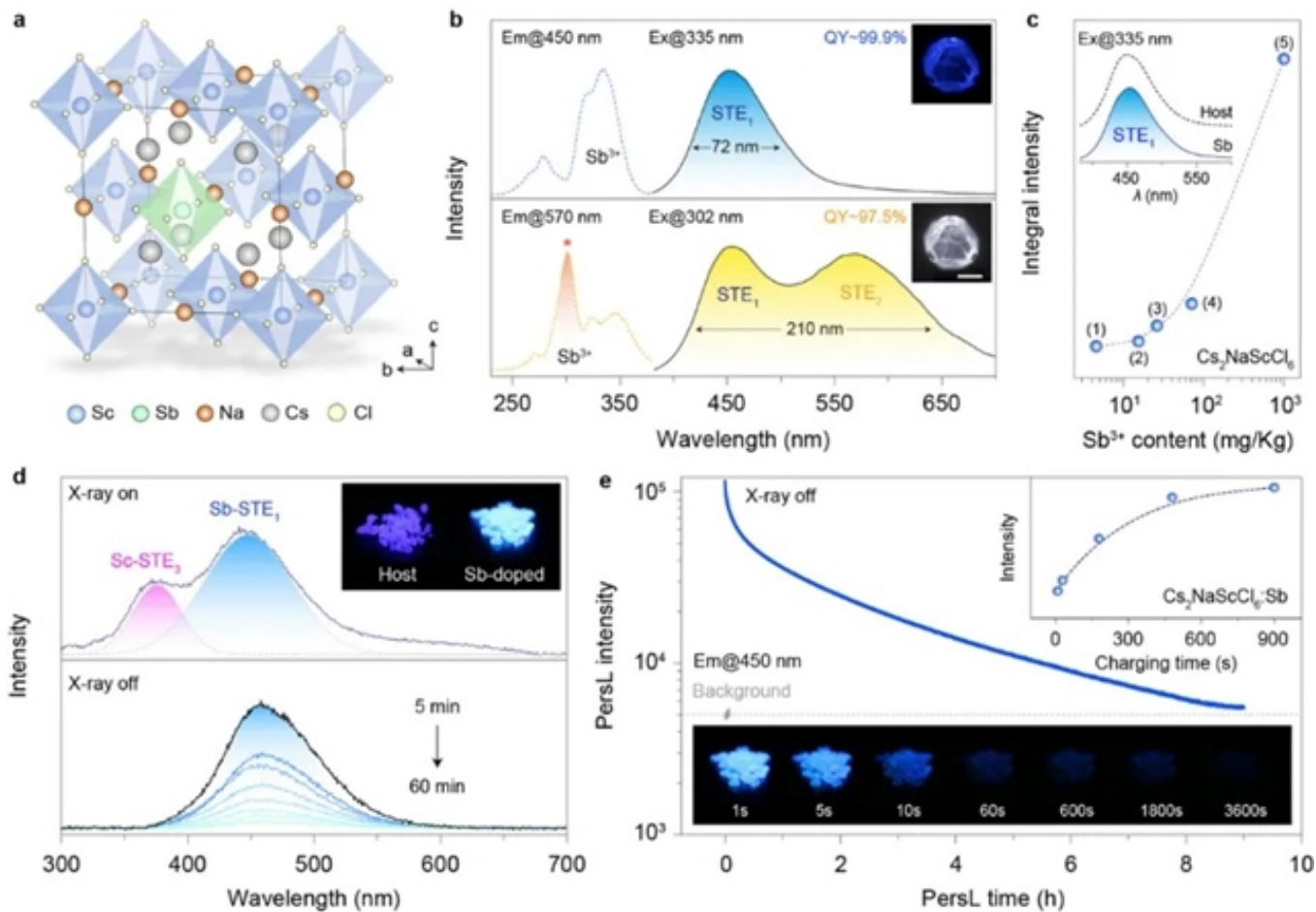


图1. 紫外光和X射线激发下卤化物钙钛矿晶体的多重STEs发射切换。

在日光条件下，研究团队直接观察到了晶体在研磨过程中强烈的力致发光现象。定量分析表明晶体的应力发光强度与施加力和晶粒尺寸呈正相关，且随着晶体破裂成粉末，强度逐渐减弱直至消失。通过简单且高效的重结晶过程，成功实现了力致发光性能的可重复性。实验揭示晶体的力致发光主要源于化学键断裂导致的电荷分离和随后的电子轰击过程。凭借Sc³⁺位点的优异掺杂能力，研究团队在单一组分无机卤化物中实现了从紫外C至近红外范围的力致发光调控，涵盖了4f-4f、5d-4f、3d-3d及STEs等多种发光机制。

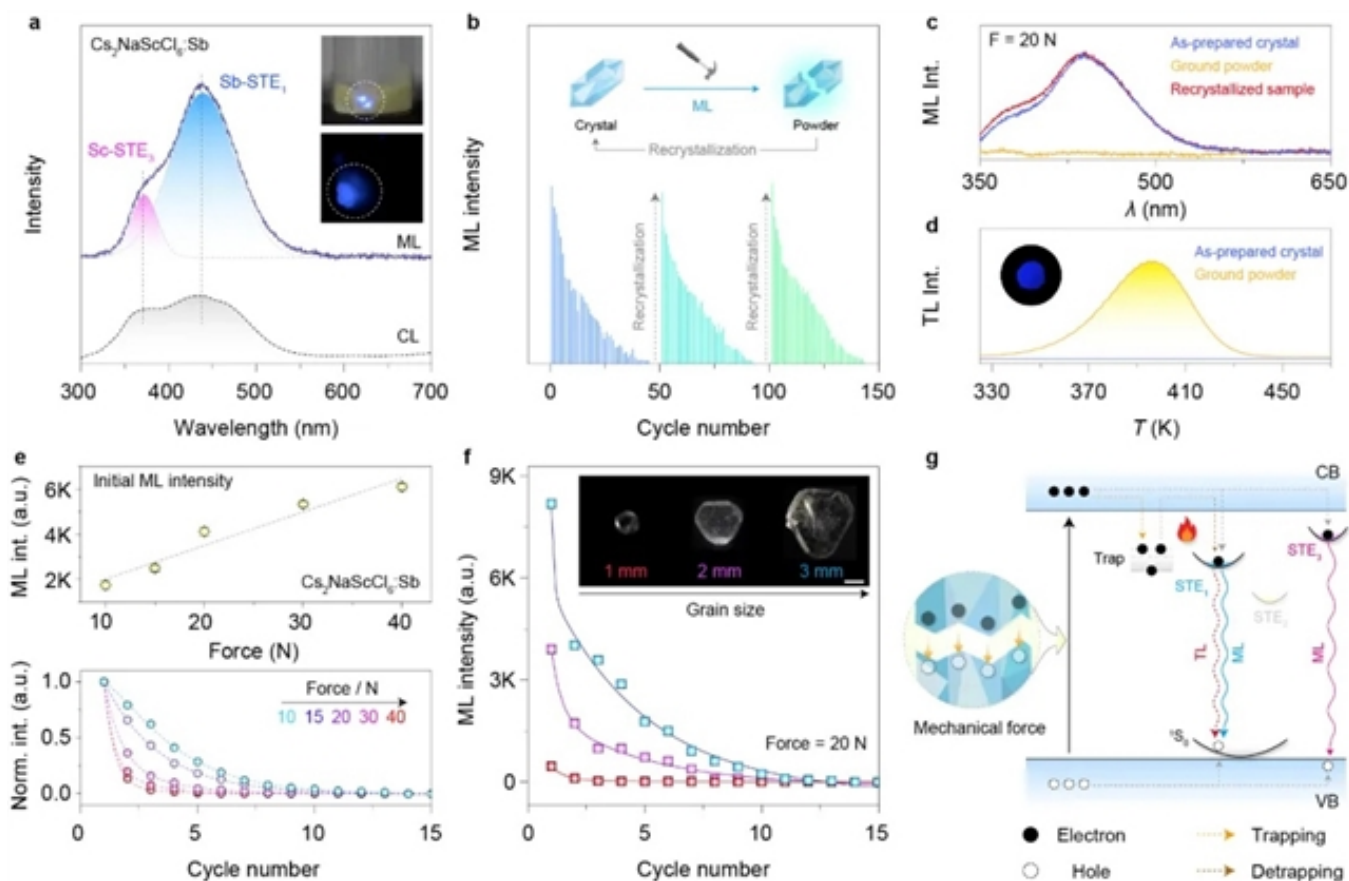


图2. 卤化物钙钛矿晶体的力致STEs发光性能。

研究团队进一步利用激发模式选择性STEs发光验证了多级安全认证技术的潜在可行性。通过精确控制激励方式，不仅可以实现商品真伪的快速认证，还能同步评估运输过程中的新鲜度和受损情况。此外，团队还建立了基于逻辑操作的高级加密技术，并展示了基于力致发光的阅后即焚功能，为信息安全提供了额外保障。

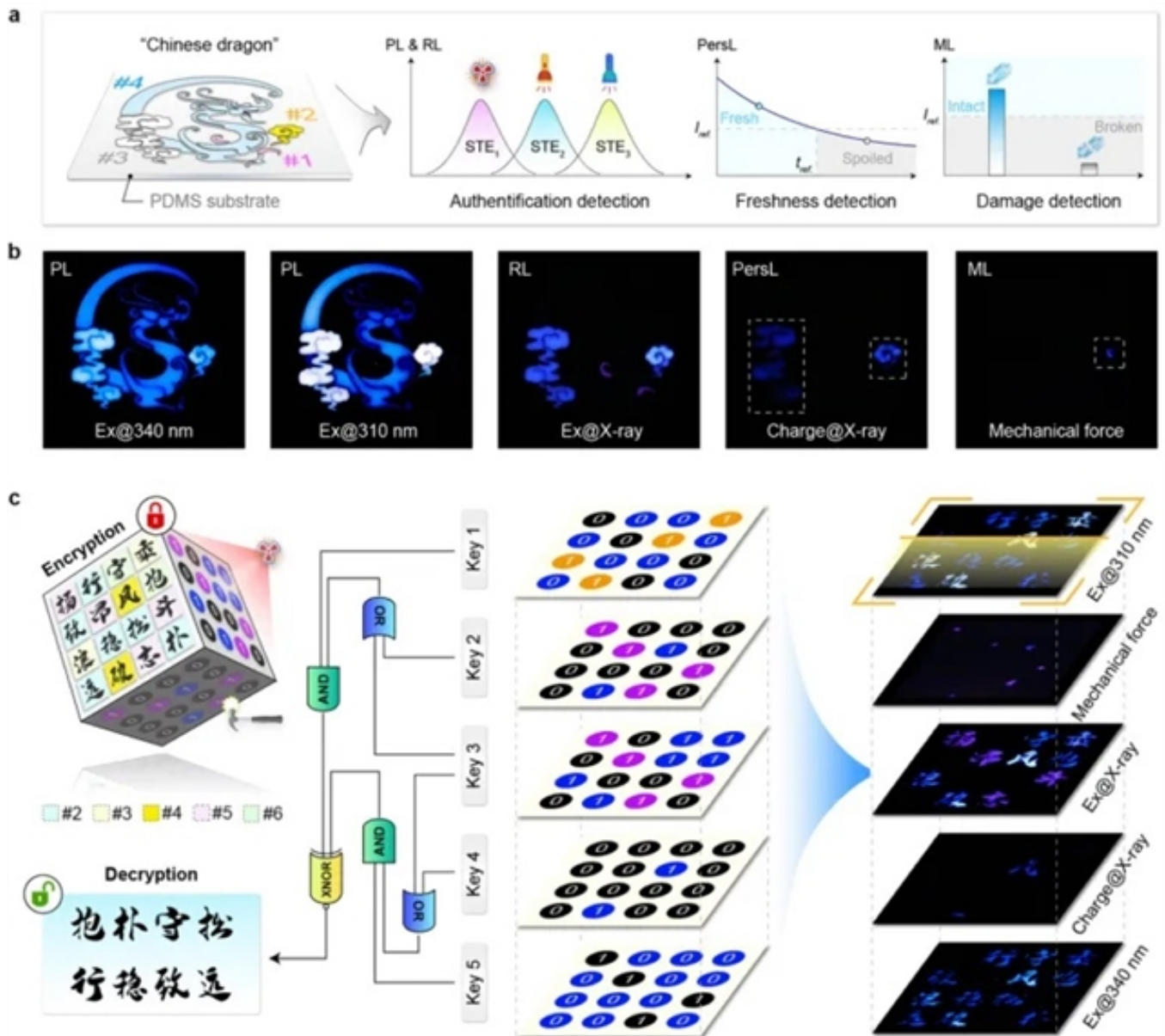


图3. 多级安全认证和逻辑加密技术的应用验证。

应用与展望

本文对全无机金属卤化物晶体的研究为多重激励可调谐发光提供了新思路。得益于较小的能量串扰和散射效应，在双钙钛矿透明晶体中实现了源于多自陷激子态的量子产率接近100%的光致发光、小时级别长余辉发射以及可重复的高效力致发光。该工作不仅为低维金属卤化物钙钛矿的研究提供了创新范例，也拓展了其在新型多级数据加密与一体化认证技术的应用前景。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41377-024-01689-7>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权

等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们联系。
作者：索浩等 来源：《光：科学与应用》

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](http://www.iikx.com)转发