

Sb³⁺/Er³⁺共掺杂 Cs₂NaGdCl₆ 双钙钛矿中 能量传递机制与可调谐发光*

班季峰¹⁾ 李忠辉¹⁾ 张兴隆¹⁾ 刘长立¹⁾赵星胜¹⁾ 周恒为^{1)2)†} 蒋小康^{1)‡}

1) (伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (伊犁绿色硅基材料工程研究中心, 伊宁 835000)

(2025 年 10 月 20 日收到; 2025 年 11 月 15 日收到修改稿)

开发高效、稳定且发光颜色可调的无铅钙钛矿荧光粉是推动其在新一代发光器件中应用的核心挑战. 本研究采用微波固相法成功合成了一系列不同浓度的 Er³⁺掺杂 Cs₂NaGd_{0.985}Cl₆:0.015Sb³⁺荧光粉. X 射线衍射结果表明, Er³⁺的引入未引起晶体结构变化或产生杂质相. 在 336 nm 紫外光激发下, 该材料同时展现出源于基质自陷态激子 (STE) 的 460 nm 宽带蓝光发射和 Er³⁺离子的特征绿光/红光发射 (524 nm, 550 nm, 667 nm). 通过研究浓度依赖的发光行为, 发现最优 Er³⁺掺杂浓度为 0.03, 此时发光强度最大, 量子效率达到 37.09%; 其浓度猝灭机制被证实为电偶极-电偶极相互作用. 在该优化浓度下, 证实了从基质 STE 到 Er³⁺离子之间存在有效的能量传递通道, 能量传递效率为 24.58%. 此外, 优化样品 Cs₂NaGd_{0.955}Cl₆:0.015Sb³⁺, 0.03Er³⁺表现出良好的热稳定性, 在 423 K 高温下的发光强度仍能维持室温 (298 K) 下的 69.4%. 更为重要的是, 通过调节 Er³⁺掺杂浓度, 成功实现了发光颜色从蓝光 (CIE: 0.160, 0.194) 到绿光 (CIE: 0.215, 0.374) 的可调谐. 本研究不仅阐明了 Sb³⁺/Er³⁺共掺杂双钙钛矿中的能量传递机制, 而且所制备的高稳定性、颜色可调的荧光粉展现出在绿光发光二极管中的应用潜力.

关键词: 双钙钛矿, 铈/铈共掺杂, 能量传递, 颜色可调**DOI:** 10.7498/aps.75.20251424**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251424

1 引言

近年来, 钙钛矿在发光二极管 (LED)、太阳能电池和光电传感器中得到了广泛的应用, 这归因于其优异的、可调谐的光电性能^[1-4]. 然而, 铅基钙钛矿的毒性, 损害人体健康和污染环境, 极大地限制了其实际应用^[5-7]. 为了降低钙钛矿的毒性, 研究者们使用一个正一价离子和一个正三价离子对 Pb²⁺

进行取代, 形成了双钙钛矿结构. 与传统的铅基钙钛矿相比, Cs₂A(I)B(III)Cl₆ 双钙钛矿由于其无毒且稳定、结构与铅基钙钛矿相似等特点被视为铅基钙钛矿最有效的替代^[8-10].

双钙钛矿由于其具有宇称禁戒跃迁或间接带隙的特点, 使得这些材料通常具有较低的光致发光量子产率 (PLQY) 和有限的光谱可调性^[11]. 如何提高发光效率并实现发光颜色的可调谐性, 成为该领域研究的核心问题之一. 为了改善这一缺陷, 通

* 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2024D01C202) 和新疆维吾尔自治区重点研发计划专项 (批准号: 2024B04033) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhw33221@163.com

‡ 通信作者. E-mail: jiangxiaokang@163.com

过金属离子掺杂对基质进行改性 (如调整其电子结构、能级、跃迁机制及缺陷态), 可以精准调控自陷激子 (STEs) 的发光行为, 最终达到增强发光性能的目的 [12–17]. 例如: Yu 等 [15] 使用水热法向 $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ 中加入 Ag^+ 离子可以打破 STEs 奇偶禁戒跃迁, 将其 PLQY 提高到 57.63%; Zeng 等 [16] 使用水热法成功将 Sb^{3+} 离子引入 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 中, 由于电子-声子的耦合作用, Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ 双钙钛矿显示出窄而不寻常的自陷激子 (STEs) 蓝光发射, 其 PLQY 可达 75.89%; Liu 等 [17] 通过 Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, 使其自陷激子发射得到改善, 显示出具有 84% 的高 PLQE 的蓝色发射, 该研究也为后续的无铅钙钛矿中 STE 发光的研究奠定了一定的基础. 然而, 单一金属离子掺杂仅能实现单色发光, 难以满足多色发光器件的应用需求. 稀土离子由于其 4f-4f 电子跃迁的多样性而被广泛用于材料发光性能的调制, 因此金属离子与稀土离子共掺杂也是改善无铅双钙钛矿材料发光特性的重要手段之一 [18]. 稀土离子的引入可以有效地改善钙钛矿本身的结晶度以及对其带隙的调制, 从而通过钝化钙钛矿的内部和表面缺陷来显著增加 PLQY [19], 研究者发现改变稀土离子浓度可实现发光颜色的调谐 [20–22]. 例如: Yang 等 [21] 将 Sb^{3+} 与 Er^{3+} 成功掺入 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 中, 有效调节了发光颜色, 并且 Sb^{3+} , Er^{3+} 共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 由于存在从自陷激子到 Er^{3+} 离子的能量转移, 使 Sb^{3+} 与 Er^{3+} 共掺杂时 Er^{3+} 的特征发射峰强度远高于单掺杂 Er^{3+} 的特征发射峰强度, 其光致发光 PLQY 可达 81.1%; Wang 等 [22] 采用水热法成功合成了 Sb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 荧光粉, 成功将荧光粉的发光颜色从蓝色调节到绿色, 并且该荧光粉具有 84.45% 的高 PLQY 和高达 41.46% 的能量转移效率. 这些研究表明, 共掺杂策略是提高双钙钛矿发光性能的有效途径.

本课题组通过微波固相法制备出 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{1-x}\text{Cl}_6:x\text{Sb}^{3+}$ 荧光粉, 发现 Sb^{3+} 的最佳掺杂猝灭浓度为 1.5%, 发射蓝光 [23]. 在此基础上, 本文进一步引入 Er^{3+} 进行共掺杂, 系统研究其物相结构、发光性能及热稳定性, 旨在通过能量传递机制实现发光增强和颜色调控, 为解决无铅双钙钛矿发光效率低和发光颜色单一的问题提供实验依据. 结果表明, 3% Er^{3+} , 1.5% Sb^{3+} 掺杂样品具有最优的发光性能、良好的热稳定性及可调的发光颜色, 在绿光 LED 领域具有应用潜力.

2 实验

2.1 试剂与材料

实验所用试剂如下: 氯化铯 (CsCl , 99.99%)、氯化钠 (NaCl , 99.99%)、三氯化铋 (SbCl_3 , 99.98%) 购自上海阿拉丁股份有限公司; 氯化钆六水合物 ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)、氯化铒六水合物 ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5%) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇 (AR) 购自天津鑫铂特化工科技有限公司.

2.2 样品制备

采用微波固相法合成 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{(0.985-x)}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13$) 系列荧光粉. 按化学计量比精确称取各试剂, 置于玛瑙研钵中, 加入 1.3 mL 无水乙醇研磨 60 min, 压片后置于坩埚中, 于微波炉中以 800 W 功率加热 30 min. 冷却后再次研磨 60 min, 重复上述过程 3 次以确保反应完全.

2.3 表征方法

采用 Bruker D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析; 使用 Horiba Fluoromax+ 荧光光谱仪采集室温及变温 (103–423 K) 稳态光谱; 采用 Edinburgh FLS980 荧光光谱仪进行瞬态寿命及 PLQY 测试.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

所制备的 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 样品为多晶粉末, 其晶体结构属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群, 具有典型的三维立方双钙钛矿材料结构 [24]. 如图 1(a) 所示, $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 中每个 Na^+ 与 6 个 Cl 结合成 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 正八面体以及每个 Gd^{3+} 与 6 个 Cl 结合成 $[\text{GdCl}_6]^{3-}$ 八面体, 通过共同的顶点连接, 八面体之间的间隙被 Cs^+ 填充, 成为三维双钙钛矿结构 [25].

图 1(b) 为 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 的 XRD 谱. 所有衍射峰的位置和峰形均与文献 [25] 所报道的 XRD 图谱一致, 未出现杂质峰, 表明 Er^{3+} 成功掺入基质晶格而未改变晶体结构. 从 XRD 的 23° – 24° 范围的放大图可以看出, 衍射峰的位置不

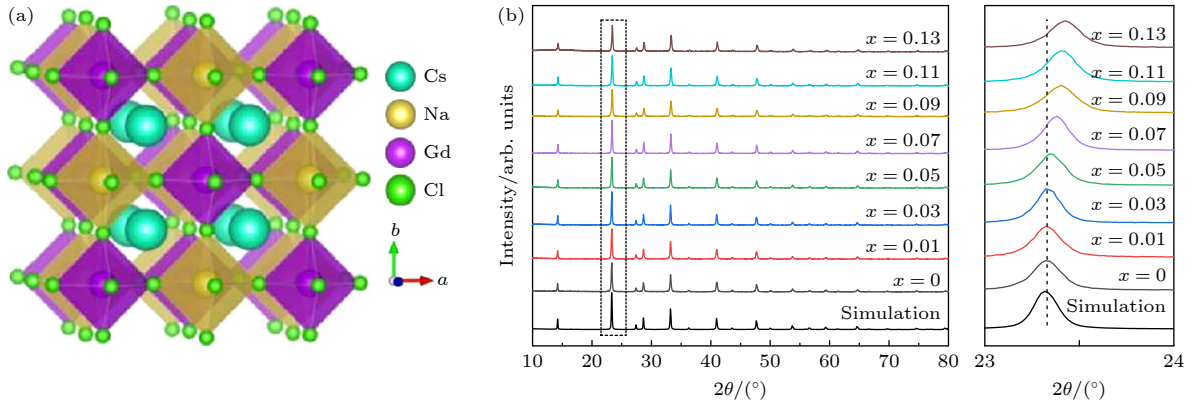


图 1 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 的晶体结构; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 的 XRD 衍射图谱 (右侧为 23° — 24° 范围的放大图)
Fig. 1. (a) Crystal structure of the $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$; (b) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ (the right side shows an enlarged view of the 23° — 24° range).

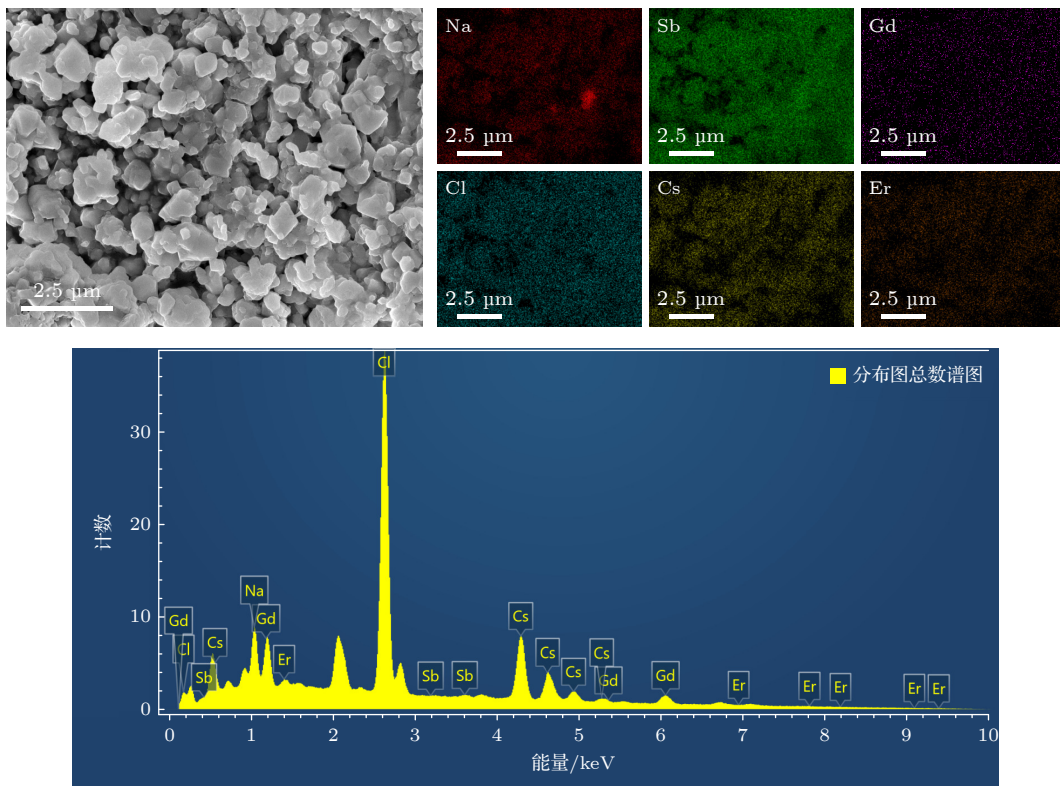


图 2 $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 双钙钛矿结构的 SEM 和 EDS 图

Fig. 2. SEM and EDS mapping of $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ double perovskite.

断向大角度方向偏移, 这是因为 Er^{3+} 半径 ($0.881 \text{ \AA}$) 小于 Gd^{3+} 半径 ($0.938 \text{ \AA}$), Er^{3+} 代替了 Gd^{3+} 的位置, 从而引起晶格收缩, 导致衍射峰发生偏移. 一般情况下基质阳离子与掺杂离子之间的半径百分比差 D_r 小于 30% 时, 离子取代是可以发生的 [26]. D_r 的计算公式为

$$D_r = \left| \frac{R_m - R_b}{R_m} \right| \times 100\%, \quad (1)$$

式中, R_m 是基质阳离子的半径, R_b 为掺杂离子半

径. 在 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 中 Gd^{3+} 的半径为 $0.938 \text{ \AA}$, 而 Er^{3+} 的半径为 $0.881 \text{ \AA}$, 利用 (1) 式计算得 Gd^{3+} 和 Er^{3+} 的 D_r 为 6.07%, 所以理论上 Gd^{3+} 的位置可以被 Er^{3+} 取代.

图 2 为 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 的扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散谱 (EDS) 映射图. 样品为微米级颗粒 ($1\text{--}3 \mu\text{m}$), 分散性良好, 元素分布均匀, 进一步证实 Sb^{3+} 和 Er^{3+} 的成功掺杂.

3.2 光致发光光谱分析

为了深入探究 $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 双钙钛矿材料的发光特性、能量传递过程及浓度猝灭机制, 系统表征了其稳态光致发光 (PL) 光谱和荧光衰减动力学. 图 3(a) 展示了室温下不同 Er^{3+} 掺杂浓度 ($x = 0\text{--}0.13$) 的 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 样品在 336 nm 紫外光激发下的发射光谱. 所有样品均表现出两个明显的发光区域: 一个是以 460 nm 为中心的宽带发射, 半高宽较宽, 这是 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 基质中自陷态激子 (STE) 的典型特征发射. 其起源可归因于 Sb^{3+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁以及激子被晶格畸变所捕获而产生的复合发光 [16,17]. 另一个是由一系列尖锐峰组成的发射, 分别位于 524, 550 和 667 nm, 这些是 Er^{3+} 离子 4f 壳层内 f-f 跃迁的特征发射, 依次对应着 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的能级跃迁 [27]. 随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增大, 发射光谱呈现出规律性变化 (图 3(a) 插图): STE 的宽带发射强度呈现单调下降趋势; 与此相反, Er^{3+} 的特征发射峰强度则先增强后减弱, 并在 $x = 0.03$ 时达到最大值. 这一现象是掺杂体系中能量传递存在的典型证据: 随着 Er^{3+} 浓度增大, 更多的能量从 STE (给体) 有效地转移至 Er^{3+} (受体), 导致 Er^{3+} 发光增强; 但当 Er^{3+} 浓度超过最优值 ($x > 0.03$) 后, 由于 Er^{3+} 离子间距离缩短, 相互作用的概率增大, 发生了浓度猝灭, 导致发光强度下降. 为了明确浓度猝灭的主导机制, 根据 Blasse 公式 [28] 计算了 Er^{3+} 离子之间的临界距离 R_c :

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c Z} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

式中 V 为基质的晶胞体积, X_c 为临界猝灭浓度, Z 为晶胞中的阳离子数目. 其中基质晶胞体积 $V = 1256.073 \text{ \AA}^3$, 临界猝灭浓度 $X_c = 0.03$, $Z = 4$. 经计算, $R_c = 27.14 \text{ \AA}$, 远大于 $5 \text{ \AA}$, 说明稀土离子 Er^{3+} 之间的能量传递是电多极相互作用.

为了进一步区分电多极相互作用的类型, 采用 Dexter 理论进行拟合 [29]. 对于电多极相互作用, 发光强度 I 与掺杂浓度 x 满足以下关系:

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta x^{\theta/3}}. \quad (3)$$

对于相同的基质材料 β 和 K 为确定的常数, θ 为电多极指数, 对 (3) 式两端取对数得

$$\lg \left(\frac{I}{x} \right) = \lg \left(\frac{K}{\beta} \right) - \frac{\theta}{3} \lg(x), \quad (4)$$

其中 $\theta = 6, 8, 10$ 分别对应电偶极-电偶极 (d-d)、电偶极-电四极 (d-q) 和电四极-电四极 (q-q) 相互作用. 计算结果如图 3(b) 所示, 其中线性拟合斜率 $-\theta/3$ 为 -1.83 , 则 θ 值接近 6. 因此, 结果表明 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:\text{Sb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 体系中的浓度猝灭机制可能主要由电偶极-电偶极相互作用主导.

为验证从 STE 到 Er^{3+} 的能量传递 (ET), 测量不同监测波长下的激发光谱, 如图 4(a) 所示. 当监测 STE 的发射 (460 nm) 时, 激发光谱主要由位于 300—360 nm 的强宽带组成, 源于基质的本征吸收和 Sb^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 跃迁. 随着 Er^{3+} 浓度增大, 此激发谱带强度显著降低, 说明被激发的 STE 数量因能量转移而减少. 反之, 当监测 Er^{3+} 的 550 nm 发射时 (图 4(b)), 其激发光谱在

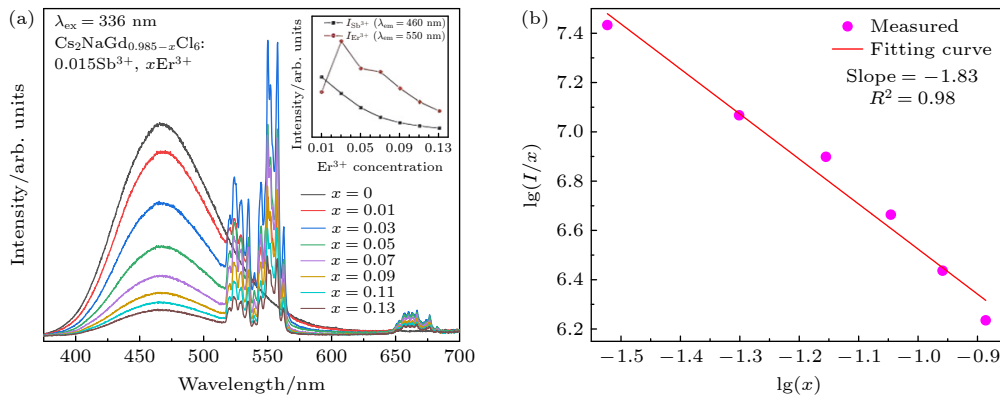


图 3 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 的发射光谱, 插图为不同发射峰强度随 Er^{3+} 浓度的变化; (b) $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的线性关系
Fig. 3. (a) Emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$, inset is the intensity of different emission peaks as a function of Er^{3+} concentration; (b) linear relationship of $\lg(I/x)$ versus $\lg(x)$.

300—360 nm 区域与监测 460 nm 的谱形高度一致, 仅在 379 nm 处出现了一个强度极弱的尖锐激发峰, 该峰对应于 Er^{3+} 离子的直接激发 ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$). 最关键的是, 通过监测 Er^{3+} 发射所获得的激发光谱在基质吸收区 (300—360 nm) 出现了明显的激发特征, 这强有力地证明了绝大部分激发能量并非由 Er^{3+} 直接吸收, 而是先被 Sb^{3+} 吸收, 再通过能量传递间接地敏化并增强了 Er^{3+} 的发光.

为确证稀土离子 Er^{3+} 的发光主要来源于基质自陷态激子 (STE) 的能量传递, 而非其自身的直接激发, 测量 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在不同激发波长 (267—336 nm) 下的发射光谱, 结果如图 5(a) 所示. Er^{3+} 特征发射的谱形和相对强度不随其直接吸收峰 (如 379 nm) 的激发与否而改变, 而是始终与 STE 的发射强度协同变化, 表明在该共掺杂体系中, 紫外光激发下 Er^{3+} 的发光不是由其直接吸收激发产生的, 而是源于被激发的

STE 态到 Er^{3+} 离子的高效能量传递.

能量传递的存在进一步被荧光寿命测试所证实. 在 336 nm 激发下, 监测了 460 nm (STE) 处的荧光衰减曲线, 如图 5(b) 所示. 通过双指数函数 (5) 式进行二次指数函数拟合 [30,31]:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5)$$

其中, I_0 和 $I(t)$ 分别表示初始时刻和 t 时刻的发光强度; A_1, A_2 是常数; τ_1, τ_2 是荧光寿命. 利用平均寿命 (6) 式计算:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}. \quad (6)$$

对于未掺 Er^{3+} 的样品 ($x = 0$), STE 的寿命为 1.574 μs . 随着 Er^{3+} 的引入, 寿命显著缩短, 在最优浓度 ($x = 0.03$) 时降至 1.187 μs . 寿命的缩短是能量传递导致给体衰减速率加快的直接证据. 采用 (7) 式对能量转移效率进行计算 [32]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_x}{\tau_0}, \quad (7)$$

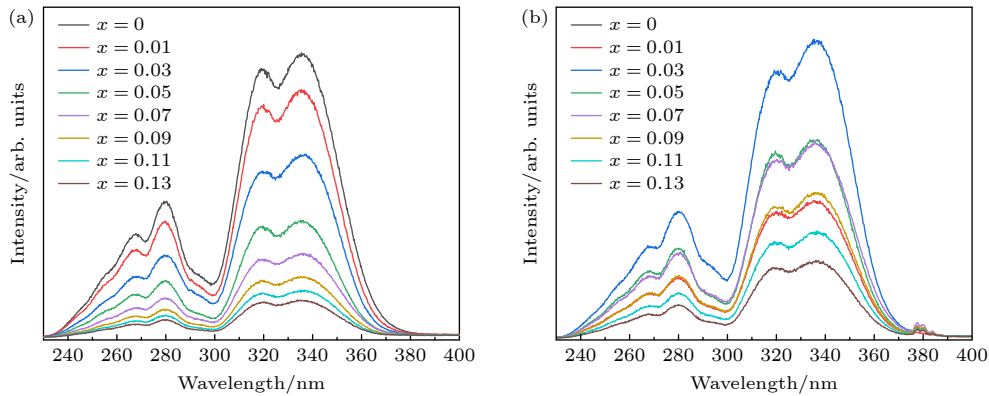


图 4 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 在监测波长 460 nm (a) 和 550 nm (b) 下的激发光谱

Fig. 4. Excitation spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ at monitoring wavelengths of 460 nm (a) and 547 nm (b).

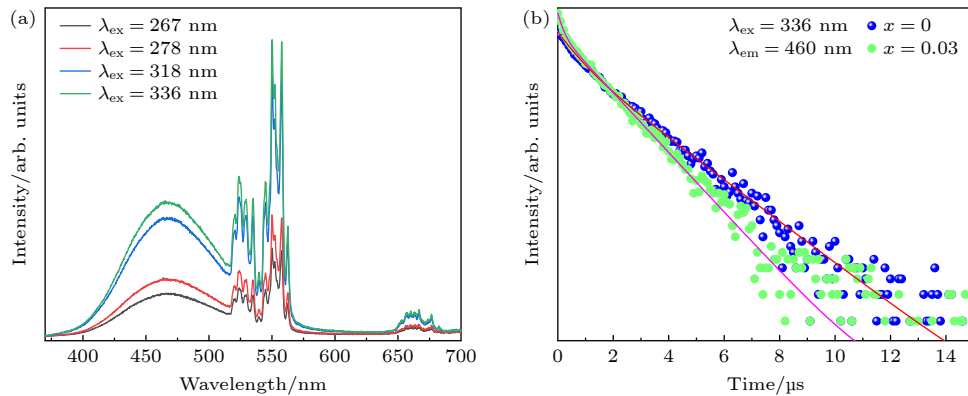


图 5 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在不同激发波长 (267—336 nm) 下的发射光谱; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 荧光寿命衰减曲线

Fig. 5. (a) Emission spectra of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ under different excitation wavelengths (267—336 nm); (b) fluorescence lifetime decay curves of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$.

式中, τ_0 为 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}$ 中以 460 nm 为中心的 STEs 发射的寿命, τ_x 为 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 中以 460 nm 为中心的 STEs 发射寿命. 当 Er^{3+} 的掺杂量为 0.03 时, 能量转移效率是 24.58%.

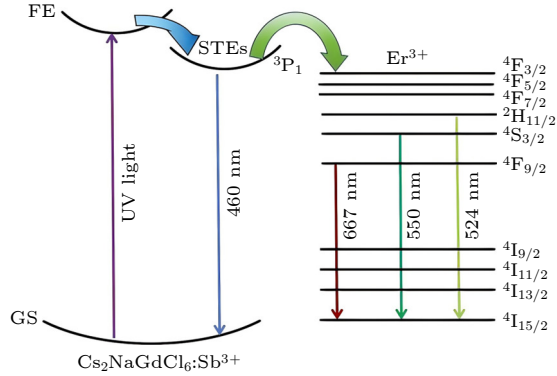


图 6 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 的能量转移示意图

Fig. 6. Schematic diagram of energy transfer in $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$.

图 6 清晰地展示了 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 体系的发光与能量传递路径. 在 336 nm 的光激发下, 电子从基态跃迁至激发态, 然后弛豫到 STEs, 因此产生了以 460 nm 为中心宽带 STEs 发射, 与此同时 STEs 的能量部分会转移到 Er^{3+} 的基态能级上, 然后在 524, 550, 667 nm 处产生发射.

3.3 热稳定性分析

荧光粉的热稳定性是其能否应用于大功率发光二极管的关键指标. 为评估所制备材料的热猝灭行为, 对 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 进行从 103 K 到 423 K 的变温光致发光 (PL) 测试. 图 7(a) 展示了该温度范围内的发射光谱伪彩图. 可以直观看到, 在 336 nm 激发下, 样品的发光主要由 460 nm 的 STE 宽带发射和 Er^{3+} 在 524 nm 与 550 nm 的特征锐峰组成. 随着温度升高, 整体

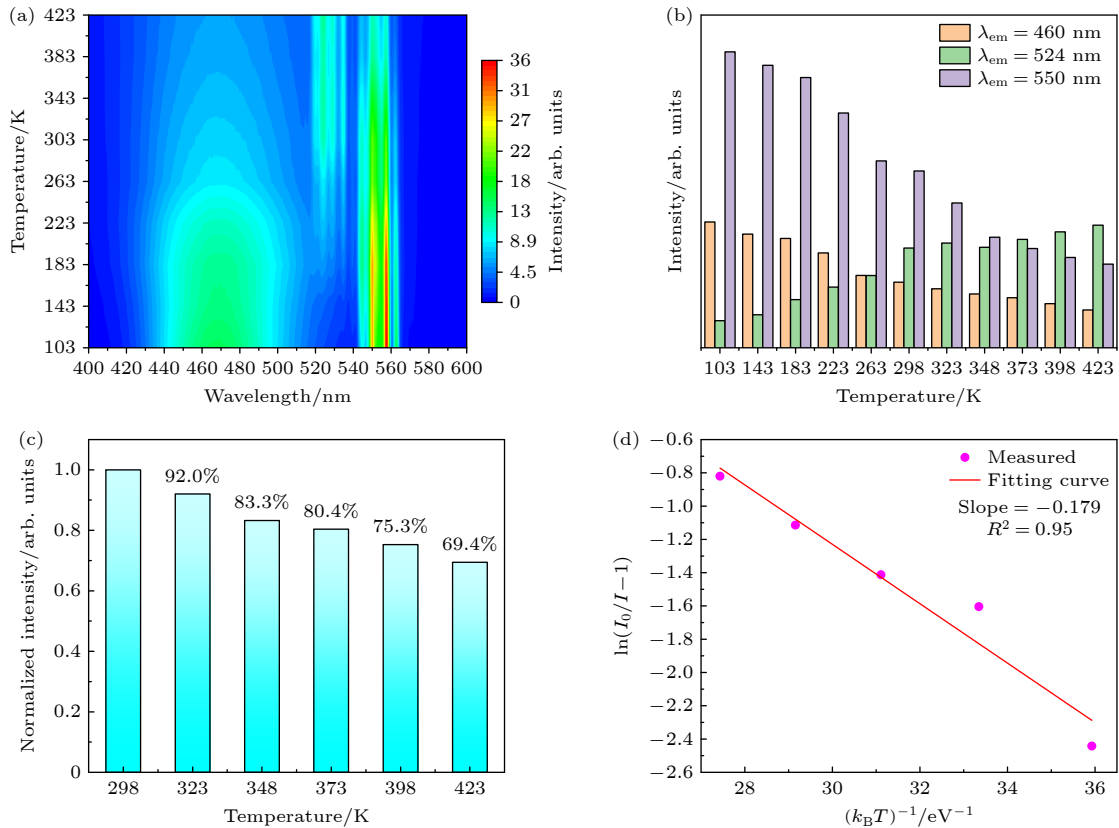


图 7 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在 103—423 K 的变温发射光谱伪彩图; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在 103—423 K 不同发射峰的强度; (c) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在 298—423 K 的发射光谱归一化强度; (d) $\ln(I_0/I - 1)$ 与 $1/(k_B T)$ 的线性关系图

Fig. 7. (a) Temperature-dependent pseudocolor plot of emission spectra for $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ at 103–423 K; (b) intensity of different emission peaks for $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ at 103–423 K; (c) normalized intensity of emission spectra for $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ at 298–423 K; (d) linear relationship plot of $\ln(I_0/I - 1)$ and $1/(k_B T)$.

发光强度呈现下降趋势, 但不同发光中心的响应存在差异. 图 7(b) 定量描绘了不同发射峰积分强度随温度的变化关系.

1) 460 nm STE 发射与 550 nm Er^{3+} 发射: 二者强度随温度升高单调递减. 这是由于升温加剧了晶格振动 (声子密度增大), 为激发态电子提供了更多的非辐射跃迁通道, 电子能量通过晶格振动 (发热) 的形式耗散, 从而降低了辐射复合的概率.

2) 524 nm Er^{3+} 发射: 其强度在低温至室温区间呈现出先增强后缓慢减弱的独特行为. 这主要源于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 两个能级之间的热耦合效应. 这两个能级间的能级差 (ΔE) 较小, 随着温度升高, 处于 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的电子通过吸收热能被热布居 (thermal population) 到更高的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 导致 524 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 的发射强度在一定温区内相对增强.

图 7(c) 展示了 298—423 K (室温至典型 LED 工作温度) 的归一化积分发光强度变化. 在 423 K 的高温下, 样品的发光强度仍能保持在 298 K 时强度的 69.4%. 这一优异的性能表明该材料具有良好的热稳定性, 能够满足 LED 器件在长时间工作下的使用要求.

为了定量评估热猝灭的能垒, 采用 Arrhenius 公式对高温区 (298—423 K) 的强度数据进行拟合 [33,34], 利用 (8) 式拟合获得

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) = \ln A - \frac{-E_b}{T k_B}, \quad (8)$$

其中 I_0 为 423 K 时的发光强度, A 为常数, E_b 为热猝灭活化能, k_B 为玻尔兹曼常数. 拟合结果如图 7(d) 所示. 通过计算直线的斜率, 求得热猝灭活化能 $E_b = 179$ meV. 该值显著高于许多已报道的无铅钙钛矿材料 (如 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ 的 122 meV). 较高的 E_b 值表明该材料具有较高的能垒来抑制热猝灭, 这从物理机制上解释了其优异热稳定性的根源.

量子效率作为衡量发光材料性能的关键指标, 其高低直接反映了材料将吸收的光子转化为发射光子的能力. 图 8 展示了 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 材料在特定激发条件下的光致发光量子效率测试结果. 插图为 380—680 nm 范围内的放大图, 量子效率可通过 (9) 式来计算:

$$I_{\text{QE}} = \int L_S / \left(\int E_R - \int E_S \right), \quad (9)$$

其中, L_S 和 E_S 分别为该样品的发射光谱和激发光

谱, E_R 为无样品时空积分球的激发光谱. $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在 366 nm 激发下的绝对光致发光量子产率为 37.09%. 尽管此效率低于部分高效单色体系, 但对于实现颜色调控的共掺杂体系而言, 该效率水平具有一定的实用价值. 结合其良好的热稳定性, 表明该材料在绿光 LED 领域具备潜在的应用可行性.

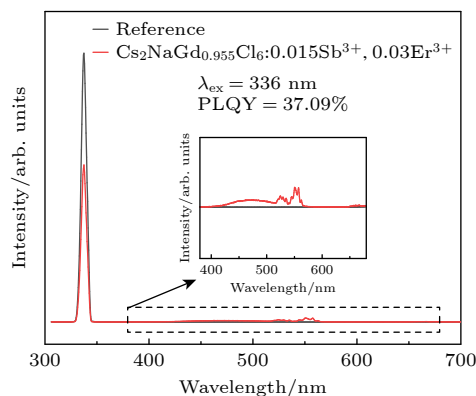


图 8 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 的 PLQY (插图为 380—680 nm 范围内的放大图)

Fig. 8. PLQY of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$. The inset represents enlarged view of the 380–680 nm range.

3.4 CIE 色坐标

图 9 的 CIE 色坐标分析表明, $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6:\text{Sb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 荧光粉的发光颜色具备显著的可调谐性: 通过改变 Er^{3+} 掺杂浓度 (化学组成调控), 色坐标可从蓝光区 (0.160, 0.194) 连续移动至绿光区 (0.215, 0.374), 详细数据见表 1. 同时, 随着温度从 103 K 升至 423 K (物理条件调控), 色坐标亦向绿光区发生规律性偏移; 这种由组分和温度共同实现的双重调控能力, 凸显了该材料在智能发光与光谱设计方面的应用潜力.

表 1 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 的色坐标
Table 1. Chromaticity coordinates of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$.

Er^{3+} 浓度	CIE 色坐标 X	CIE 色坐标 Y
0	0.160	0.194
0.01	0.173	0.243
0.03	0.195	0.327
0.05	0.201	0.335
0.07	0.211	0.370
0.09	0.215	0.374
0.11	0.217	0.367
0.13	0.220	0.357

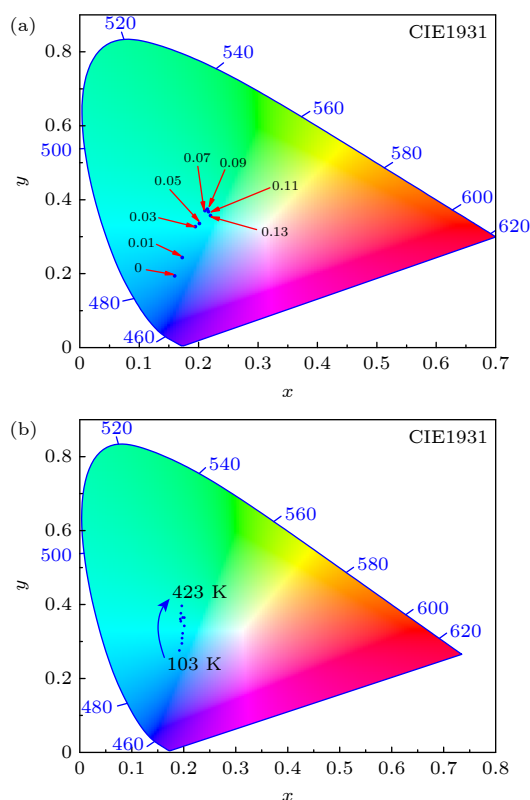


图9 (a) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 的色坐标图; (b) $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ 在 103—423 K 的色坐标图

Fig. 9. (a) Chromaticity coordinate diagram of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$; (b) chromaticity coordinate diagram of $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.955}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, 0.03\text{Er}^{3+}$ at 103–423 K.

4 结 论

本研究采用微波固相法成功制备了一系列 $\text{Cs}_2\text{NaGd}_{0.985-x}\text{Cl}_6:0.015\text{Sb}^{3+}, x\text{Er}^{3+}$ 双钙钛矿荧光粉, 通过系统性的表征与分析, 研究结果如下:

1) XRD 与 EDS 测试结果表明, 成功合成了纯相的双钙钛矿结构, Er^{3+} 以替代 Gd^{3+} 的方式成功掺入晶格, 未引起相变或杂质.

2) 在 336 nm 紫外光激发下, 材料呈现出 STE 的宽带蓝光发射 (460 nm) 与 Er^{3+} 的特征锐线发射 (524, 550, 667 nm) 共存的独特现象. 研究发现在该体系中存在从基质 STE 到 Er^{3+} 的高效能量传递, 效率达 24.58%, 并阐明其浓度猝灭机制为电偶极-电偶极相互作用.

3) 通过简单调节 Er^{3+} 浓度, 可实现发光颜色从蓝光 (0.160, 0.194) 到绿光 (0.215, 0.374) 的精确、连续调控. 在 423 K 高温下, 发光强度仍能保持室温下的 69.4%, 热猝灭活化能高达 179 meV, 满足 LED 器件的工作要求. 绝对量子效率达到

37.09%, 对于实现颜色调控的共掺杂体系而言具有实用价值.

综上所述, 本工作不仅成功开发出一种颜色可调、热稳定性优异的新型无铅荧光粉材料, 更深入揭示了其内部的能量传递物理机制. 本研究为解决无铅双钙钛矿材料发光效率低和发光颜色单一的核心问题提供了有效的材料设计策略, 所获得的荧光粉在绿光 LED、固态照明与显示等领域展现出潜在的应用前景.

参考文献

- [1] Li G, Wisnivesky Rocca R, Riva F, Davis N J, Bai S, Jellicoe T C, de la Pena F, Tan Z K 2016 *Adv. Mater.* **28** 3528
- [2] Jiang Q, Zhu K 2024 *Nat. Rev. Mater.* **9** 399
- [3] Tao H B, Fang Y Y, Zhang Y P, Zhang Y P, Hu J X 2024 *Ceram. Int.* **50** 28877
- [4] Guan X, Li Y P, Meng Y Y, et al. 2024 *Nat. Commun.* **15** 9913
- [5] Grandhi G K, Viswanath N S M, Cho H B, Han J H, Kim S M, Choi S, Im W B 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7723
- [6] Morgan E E, Mao L, Teicher S M, Wu G, 2020 *Inorg. Chem.* **59** 3387
- [7] Zhao C L, Gao Y, Qiu J B 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **15** 59610
- [8] Mahor Y, Mir W J, Nag A 2019 *J. Phys. Chem. C.* **123** 15787
- [9] Dahl J C, Osowiecki W T, Cai Y, Swabeck J K, Bekenstein Y, Asta M, Alivisatos A P 2019 *Chem. Mater.* **31** 3134
- [10] Lee W, Choi D, Kim S 2020 *Chem. Mater.* **32** 6864
- [11] Tan C J, Zhang S, Wang H Y, Yao J D, Liu H B, Zou B S, Zeng R S 2024 *Inorg. Chem. Front.* **11** 3607
- [12] Jing Y, Liu Y, Li M, Xia Z 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2002213
- [13] Zhou J, Rong X M, Molokeev M S, Wang Y L, Yun X Y, Xu D H, Li X 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 4997
- [14] Zhou J, Yun X Y, Wang R Y, Xu D H, Li X 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 6133
- [15] Yu Q L, Lv S, Liu J X, Zhang P J, Hao S W, Zhu C Q, Yang C H 2024 *J. Alloys Compd.* **983** 173854
- [16] Zeng R S, Zhang L L, Xue Y, Ke B, Zhao Z, Huang D, Wei Q L, Zhou W C, Zou B S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2053
- [17] Liu X Y, Xu X, Li B, Yang L L, Li Q, Jiang H, Xu D S 2020 *Small* **16** 2002547
- [18] Saikia S, Gopal A, Rathod R, et al. 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202415003
- [19] Sun R, Lu P, Zhou D L, et al. 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2131
- [20] Xu H Q, Liu J, Hu Q C, Yu J Y, Han Q J, Wu W Z 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2302288
- [21] Yang D Y, Cui R R, Deng C Y 2025 *J. Rare Earths* **43** 1821
- [22] Wang Y Z, Liu Y T, Li Q M, Meng L L, Yao H, Chen Q, Sheng S Q, Xiao J 2025 *Mater. Lett.* **385** 138208
- [23] Li Z H, Jiang X K, Wang J X, Zhao Y, Zhou H W 2024 *J. Lumin.* **45** 1667 (in Chinese) [李忠辉, 蒋小康, 王佳旭, 赵炎, 周恒为 2024 *发光学报* **45** 1667]
- [24] Jin Q R, Shi J R, Jin J W, Xu W L, Chen S Q, Pan Y X 2024 *J. Mater. Chem. C* **12** 5615
- [25] Wang H Y, Yao J D, Wei Q L, Zhao J L, Zou B S, Zeng R S 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2300694
- [26] Gai S J, Gao P X, Chen K, et al. 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2302870
- [27] Han J H, Samanta T, Cho H B, Jang S W, Viswanath N S M, Kim Y R, Seo J M, Im W B 2023 *Adv. Mater.* **35** 2302442

- [28] Liu Z, Huang Y P, Chen T H, Feng W L 2024 *J. Solid State Chem.* **329** 124431
- [29] Deng B, Jiang J H, Chen W S, et al. 2022 *Inorg. Chem. Commun.* **145** 110051
- [30] Yang S W, Wu M, He C, Wu Y P, Zhang Y J, Yu J J 2024 *J. Alloys Compd.* **989** 174295
- [31] Cao J L, Ren Q, Hai O 2024 *Ceram. Int.* **50** 15668
- [32] Guo X X, Wei J H, Luo J B, He Z L, Zhang Z Z, Chen J H, Kuang D B 2024 *Adv. Opt. Mater.* **12** 2301914
- [33] Ru J J, Zhao B, Zeng F, Guo F Y 2024 *Bull. Mater. Sci.* **47** 74
- [34] Chen Y L, Wu H Y, Li Y M, Liu Z P, Wan J Y, Hu Y H 2023 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **34** 1740

Energy transfer mechanism and tunable luminescence in Cs₂NaGdCl₆ double perovskite codoped with Sb³⁺ and Er³⁺*

BAN Jifeng¹⁾ LI Zhonghui¹⁾ ZHANG Xinglong¹⁾ LIU Changli¹⁾
ZHAO Xingsheng¹⁾ ZHOU Hengwei^{1)2)†} JIANG Xiaokang^{1)‡}

1) (Xinjiang Laboratory of Condensed Phase Transition and Microstructure, College of Physics Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China)

2) (Yili Engineering Research Center of Green Silicon-based Materials, Yining 835000, China)

(Received 20 October 2025; revised manuscript received 15 November 2025)

Abstract

The development of highly efficient, stable, and color-tunable lead-free perovskite phosphors is a central challenge for their application in next-generation optoelectronic devices. In this work, a series of Cs₂NaGd_{0.985}Cl₆:0.015Sb³⁺ phosphors with different Er³⁺ concentrations are successfully synthesized using a microwave-assisted solid-state method. The X-ray diffraction results confirm that the introduction of Er³⁺ does not cause any crystal structure change or impurity phase formation. Under 336 nm excitation, the material exhibits a broad blue emission centered at 460 nm from self-trapped excitons (STEs) of the host, as well as characteristic green/red emissions of Er³⁺ ions (524 nm, 550 nm, 667 nm). By investigating the concentration-dependent luminescence behavior, the optimal Er³⁺ doping concentration is determined to be 0.03, resulting in maximum emission intensity with an absolute photoluminescence quantum yield of 37.09%. The concentration quenching mechanism is attributed to electric dipole-dipole interaction. At this optimal concentration, steady-state and transient fluorescence spectroscopy analyses confirm the existence of an efficient energy transfer channel from the host STEs to Er³⁺ ions, with a calculated energy transfer efficiency of 24.58%. This process significantly enhances the characteristic emission of Er³⁺ and is key to achieving efficient multicolor luminescence. Furthermore, the optimized sample Cs₂NaGd_{0.955}Cl₆:0.015Sb³⁺, 0.03Er³⁺ at 423 K demonstrates excellent thermal stability, retaining 69.4% of its room-temperature (298 K) emission intensity. More importantly, tunable luminescence from blue (CIE: 0.160, 0.194) to green (CIE: 0.215, 0.374) is successfully achieved by simply adjusting the Er³⁺ concentration. This work not only deeply elucidates the energy transfer pathway and concentration quenching mechanism in Sb³⁺/Er³⁺ co-doped double perovskite system from the perspective of physical mechanism, but also experimentally demonstrates that the developed lead-free phosphor, which integrates high quantum efficiency, excellent thermal stability, and broad color tunability into one material, has broad application potential as core luminescent material in high-performance, environmentally friendly green light-emitting diodes.

Keywords: double perovskite, Sb³⁺/Er³⁺ co-doping, energy transfer, color tunable

DOI: 10.7498/aps.75.20251424

CSTR: 32037.14.aps.75.20251424

* Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uigur Autonomous Region, China (Grant No. 2024D01C202) and the Key Research and Development Program Special Project of Xinjiang Uigur Autonomous Region, China (Grant No. 2024B04033).

† Corresponding author. E-mail: zhw33221@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: jiangxiaokang@163.com

$\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ 双钙钛矿中能量传递机制与可调谐发光

班季峰 李忠辉 张兴隆 刘长立 赵星胜 周恒为 蒋小康

Energy transfer mechanism and tunable luminescence in $\text{Cs}_2\text{NaGdCl}_6$ double perovskite codoped with Sb^{3+} and Er^{3+}

BAN Jifeng LI Zhonghui ZHANG Xinglong LIU Changli ZHAO Xingsheng ZHOU Hengwei JIANG Xiaokang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030816 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251424

CSTR: 32037.14.aps.75.20251424

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251424>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单颗粒 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 核壳微米盘的上转换红光发射增强机理

Enhancement mechanism of red up-conversion emission in single $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ micron core-shell structure

物理学报. 2024, 73(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231663>

Bi^{3+} 掺杂无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$ 的发光性质

Luminescence properties of Bi^{3+} doped leadless double perovskite $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{InCl}_6$

物理学报. 2024, 73(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240901>

单颗粒 NaYF_4 核壳结构的能量传递特性

Energy transfer characteristics of single-particle NaYF_4 core-shell structure

物理学报. 2022, 71(23): 234206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221454>

高压下无铅双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 的结构和光电性能

Structural and optoelectronic properties of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250613>

Ho^{3+} 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho^{3+} ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

掺 Tm^{3+} 和 Tb^{3+} 的 LiMgPO_4 磷光体的发光光谱与能量转移

Luminescence spectra and energy transfer of Tm^{3+} and Tb^{3+} doped in LiMgPO_4 phosphors

物理学报. 2021, 70(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210357>