

机械化学法制备 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿及上转换发光性能研究

李 霄, 陆净冰, 艾茜茜, 方 鹤, 王梅梅, 刘 敏

(上海应用技术大学 材料技术学部, 上海 201418)

摘 要: 作为一类极具前景的发光材料, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 在保持传统卤化铅钙钛矿优点的同时, 其稳定性更好, 且更易实现稀土离子掺杂, 在生物医学和固态照明等领域有很好的应用前景。然而, 发展绿色无污染的批量合成方法仍然非常迫切。本研究通过机械化学法合成了 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿材料, 该方法只需将金属氯化物简单研磨, 然后烘干即可。整个合成过程无需高温、高压或任何有毒溶剂, 产率近 100%。980 nm 激光激发下, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 发出位于 665 nm 的红光发射和 550 nm 的绿光发射, 其分别对应于 Ho^{3+} 离子的 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁。随 Yb^{3+} 掺杂量增加发光增强, 在掺杂量为 40% (化学计量比) 时达到最强, 进一步增加 Yb^{3+} 浓度到 50% (化学计量比) 时, 有杂相生成。在 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 样品中观察到了反热猝灭上转换发光现象, 这可能与陷阱态的热激活与钝化有关。另一个可能的原因是温度升高导致 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿表面 -OH 的脱附, 进而导致表面猝灭效应减弱及上转换发光增强。本研究发展了一种绿色无污染的无铅双钙钛矿合成方法, 并在 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿中观察到反热猝灭上转换发光, 为无铅双钙钛矿材料的大规模生产奠定基础。

关 键 词: 机械化学法; 双钙钛矿; $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$; 上转换发光

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号:

$\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ Double Perovskite: Mechanochemical Synthesis and Upconversion Luminescence Properties

LI Xiao, LU Jingbing, AI Xixi, FANG He, WANG Meimei, LIU Min

(Faculty of Materials Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: As one of highly promising luminescent material, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ not only retains the advantages of traditional halide lead perovskite, but also enables easier doping with rare earth ions, thus endowing it with richer luminescent properties. It has wide applications in the field of biomedicine and solid-state lighting, etc. However, the development of green and pollution-free batch synthesis methods is still extremely urgent. In this study, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ was synthesized by the mechanochemical method, which only required grinding the metal chlorides and then drying them. High temperature or any toxic solvents is not needed throughout the entire synthesis process, and the yield is nearly 100%. Under the excitation of 980 nm laser, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ emits red emission at 665 nm and green emission at 550 nm, corresponding to the $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ and $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transitions of Ho^{3+} ions. The upconversion intensity gradually increases with the increase of Yb^{3+} doping concentration, and reaches the strongest when 40% (in stoichiometric ratio) Yb^{3+} ions are doped, and secondary phases appear as further increases Yb^{3+} content to 50% (in stoichiometric ratio). Furthermore, anti-thermal quenching upconversion luminescence were observed in the $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ sample, which may be related to the thermal activation and passivation of trap states. Another possible reason is that the increased temperature leads to the desorption of -OH groups on the surface of $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$, thereby weakening the surface quenching effect and enhancing the upconversion intensity. This study develops a green and pollution-free method for

收稿日期: 2025-12-10; 收到修改稿日期: 2025-12-31; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0402900) National Key Research and Development Project (2017YFA0402900)

作者简介: 李 霄(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: lx17853308813@163.com

LI Xiao (1998-), female, Master candidate. E-mail: lx17853308813@163.com

通信作者: 刘 敏, 副教授. E-mail: liumin1106@ustc.edu.cn

LIU Min, associate professor. E-mail: liumin1106@ustc.edu.cn

synthesizing lead-free double perovskites, where anti-thermal quenching upconversion luminescence were also observed, laying the foundation for the large-scale production of halide perovskite materials.

Key words: mechanochemical method; double perovskite; $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$; upconversion luminescence

卤化铅钙钛矿作为一类极具前景的半导体材料, 具有高载流子迁移率、长载流子扩散长度和大的缺陷容忍度等优点, 近年来在光伏和发光领域表现出色。然而, 其对外界环境(特别是温度、氧气和高温)极其敏感, 且铅具有强的生物毒性, 这使得卤化铅钙钛矿的规模化应用仍面临巨大挑战^[1-2]。此外, Pb^{2+} 的离子半径(~ 0.119 nm)和三价稀土离子的半径(~ 0.086 - 0.103 nm)差异较大, 且存在价态差异, 导致在卤化铅钙钛矿中进行稀土发光离子掺杂较为困难。

另一方面, $\text{Cs}_2\text{NaRECl}_6$ ($\text{RE}=\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 和 Tb^{3+} 等)双钙钛矿材料在保持铅基钙钛矿优点的同时, 还具有更稳定的晶格结构^[3-9]。并且, 在 $\text{Cs}_2\text{NaRECl}_6$ 中较易进行稀土离子掺杂, 这使得双钙钛矿具有丰富的发光特性^[10-13], 如上/下转换发光和余辉发光等^[14], 从而在显示^[15-16]、固态照明^[17-19]、生物医学^[20-22]和传感器^[23-25]等领域具有良好的应用前景。自 2023 年以来, $\text{Cs}_2\text{NaRECl}_6$ 双钙钛矿的上转换发光研究受到很大关注。邱建备等^[26]利用高温固相法, 在空气中于 623 K 下煅烧 2 h 合成了 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}$ 和 $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6:\text{Cr}$ 荧光粉。毛艳丽等^[27]采用水热法, 以浓度为 12 mol/L 的盐酸作为溶剂, 于 195 °C 反应 12 h 成功制备了 $\text{Cs}_2\text{NaYbCl}_6$ 粉体。龚晓等^[28]采用高温共沉淀法, 以 37% 的浓盐酸为溶剂, 于 68 °C 成功合成了 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 。雷鹏鹏等^[29]以水为溶剂, 通过溶解结晶法制备了 $\text{Cs}_2\text{NaErCl}_6$ 粉体, 其颗粒大小约为 4 μm。可以看出, 目前 $\text{Cs}_2\text{NaRECl}_6$ 粉体的制备无法避免粉体颗粒过大或高温、高压、强酸的反应环境, 发展合适的绿色无污染批量合成方法仍然非常迫切。

本工作采用简单的机械化学法成功合成了 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 粉体。该方法只需将金属氯化物简单研磨, 然后烘箱干燥即可, 且产率几乎达到 100%。此外, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 粉体在 980 nm 激光激发下发出明亮的绿色和红色上转换发光, 在 Yb^{3+} 掺杂量为 40% (化学计量比) 时发光最强。并且, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 显示了反热猝灭上转换发光现象, 这可能与钙钛矿中陷阱态的热激活与钝化以及粉体表面-OH 的脱附有关。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验原料包括 CsCl (99.99%, 上海阿达玛斯试剂有限公司), NaCl (99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%+, 上海阿达玛斯试剂有限公司), $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海阿达玛斯试剂有限公司)。所有试剂均没有进行进一步提纯。

1.2 样品制备

根据化学式 $\text{Cs}_2\text{NaHo}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), 按照化学计量比称取适量 CsCl 、 NaCl 、 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 于研钵中研磨 5 min, 再将混合后样品于 60 °C 烘干 12~24 h, 得到最终产物。详细的制备流程如图 1(a)所示。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX2200PC, 日本理学电机株式会社)表征样品的物相。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800II)表征样品形貌, 同时利用其配备的能谱仪(EDS, 牛津仪器公司)对元素分布进行测试。样品的成分通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, 珀金埃尔默, Optima 8300)测定。上转换发光谱和寿命采用配有 980 nm 激光器的荧光光谱仪(FLS920, 英国爱丁堡仪器公司)进行表征。通过在荧光光谱仪上连接加热台(利肯姆 THMS600E)测量变温光谱, 现场的加热和冷却过程由温度控制器(利肯姆 LNP95)进行控制。所有的光谱数据都针对分光光度计的光谱响应进行了校正。

2 结果与讨论

如图 1(a)所示, $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 具有典型的钙钛矿结构, 晶格中每个 Ho^{3+} 和 Na^{+} 离子与 6 个 Cl^{-} 离子形成 $[\text{HoCl}_6]^{3-}$ 和 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 八面体单元, $[\text{HoCl}_6]^{3-}$ 与 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 八面体交替堆叠, Cs^{+} 离子占据结构中的间隙位置。掺杂 Yb^{3+} 后, 部分 Ho^{3+} 离子位置被 Yb^{3+} 离子占据, 形成新的 $[\text{HoCl}_6]^{3-}$ 和 $[\text{YbCl}_6]^{3-}$ 单元。机械化学法室温制备 $\text{Cs}_2\text{NaHo}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Cl}_6$ (CNHC: Yb^{3+}) 样品的 XRD 图谱如图 1(b)所示, 当 Yb^{3+} 掺杂浓度在 40% 以下时, 掺杂前后的 XRD 与 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 的标准图谱(ICSD#245366)吻合, 无明显的杂质峰生成, 其峰

位分别对应 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 的(111)、(220)、(400)、(422)、(440)、(620)、(444)和(642)等晶面, 说明 Yb^{3+} 的掺杂没有破坏立方钙钛矿结构。当掺杂浓度达到 50% 时, 出现了 $\text{CsNa}(\text{ClO}_4)_2$ 杂峰。 $\text{Cs}_2\text{NaHo}_{0.6}\text{Yb}_{0.4}\text{Cl}_6$ 的 SEM 形貌如图 1(c) 所示。可以看出, 粉体粒径为微米级, 形状不规则。为了表征 $\text{Cs}_2\text{NaHo}_{0.6}\text{Yb}_{0.4}\text{Cl}_6$ 样品中所含元素种类及分布情况, 给出了单个颗粒的

EDX-Mapping 图, 由图可知, 颗粒由 Cs、Na、Ho、Yb 和 Cl 五种元素组成, 且在晶粒上分布均匀。通过 ICP-OES 测得四种金属元素的比例为 $\text{Cs}:\text{Na}:\text{Ho}:\text{Yb} = 2.0:1.0:0.6:0.4$, 与化学式 $\text{Cs}_2\text{NaHo}_{0.6}\text{Yb}_{0.4}\text{Cl}_6$ 一致。XRD 图、EDS-mapping 元素分布图和 ICP-OES 的结果表明, Yb^{3+} 离子成功掺入 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 中, 并形成了合金相。

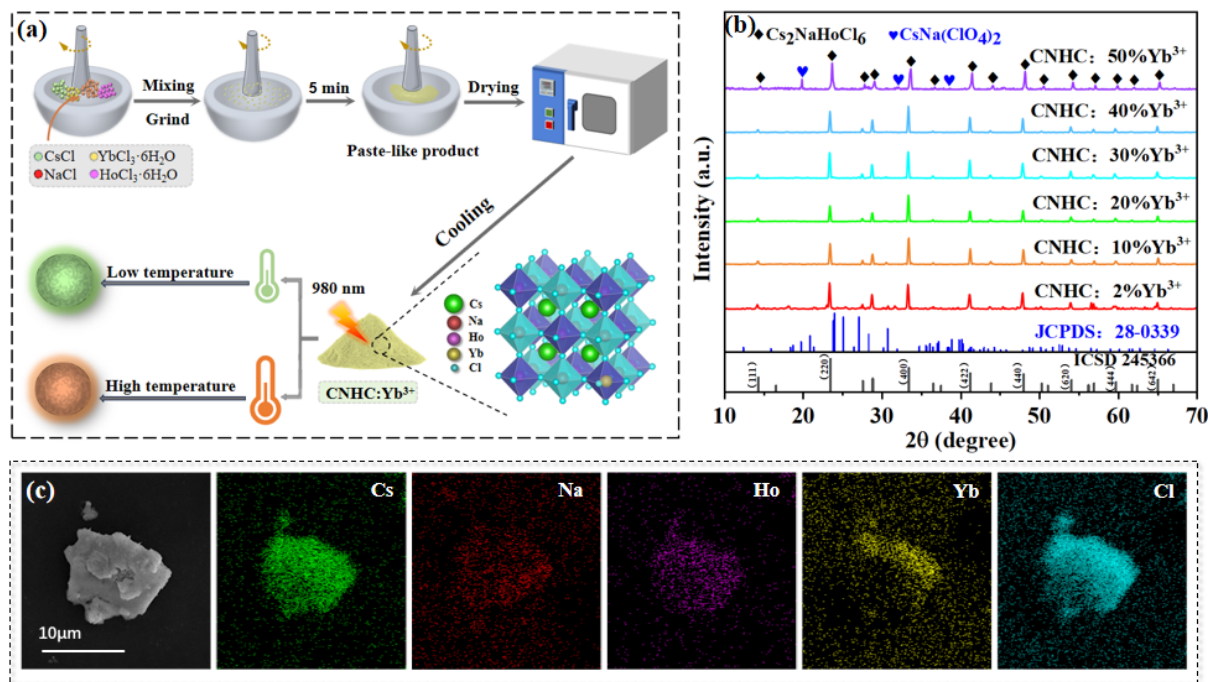


图 1 CNHC: $x\text{Yb}^{3+}$ 的制备流程及结构表征

Fig. 1 Synthesis flowchart and structural characterizations of CNHC: $x\text{Yb}^{3+}$

(a) Synthesis process; (b) XRD patterns of CNHC: $x\text{Yb}^{3+}$ ($x=2\%-50\%$); (c) SEM and EDS mapping images of CNHC:40% Yb^{3+} sample

本研究采用机械化学法一次合成了 103.1 g $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 粉体, 如图 2 所示, 其 XRD 图谱与 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 的标准图谱(ICSD#245366)一致, 这进一步验证了机械化学法适宜快速、规模化制备无铅卤化物双钙钛矿粉体, 且理论上本合成方法可以无限放大。 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 钙钛矿能够在 5 min 的短时间内快速合成, 这主要是由于 Cl^- 具有较小的离子半径和较高的配位能, $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 钙钛矿形成能大且活化能低, 并且, 卤化物钙钛矿具有较高的缺陷容忍度, 合成过程中引入的缺陷能级位于禁带之外(低于价带或高于导带), 或接近其边缘(浅陷阱), 并不会降低 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 钙钛矿的发光强度/发光效率, 因此 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 发光钙钛矿非常适合采用机械化学法这种无溶剂方法来制备^[30]。

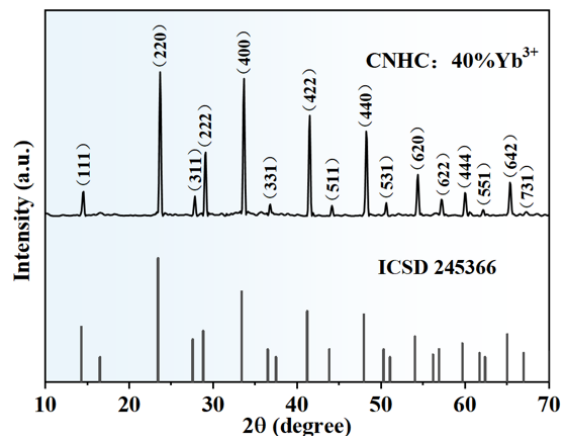


图 2 大批量制备 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ perovskites synthesized on a large scale

980 nm 激光激发下, $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿发射出明亮的红绿光。图 3(a) 为对应的上转换发射谱, 可以看出, 粉体发出位于 665 nm 的红光和位于

550 nm 中心的绿光, 其分别对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 电子跃迁。通过对上转换发射光谱进行积分, 发现随着 Yb^{3+} 掺杂量的增加, 红色和绿色上转换发光强度均呈现增强趋势。当 Yb^{3+} 掺杂量为 40%(化学计量比)时, 上转换发光达到最强。与 $\text{CNHC}:\text{10}\%\text{Yb}^{3+}$ 相比, $\text{CNHC}:\text{20}\%\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{CNHC}:\text{30}\%\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{CNHC}:\text{40}\%\text{Yb}^{3+}$ 样品的红光发射强度分别增加了 5.9 倍、5.4 倍和 16 倍, 绿光发射强度分别增加了 19 倍、40 倍和 160 倍。在稀土

掺杂发光材料中, 高的掺杂浓度通常导致交叉弛豫及能量向表面猝灭剂的迁移, 从而导致浓度猝灭效应。为了提高稀土离子的掺杂浓度, 科研人员通常需要付出巨大的努力^[31]。而在 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 上转换发光材料中, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的最优掺杂浓度高 40%/60%, 远高于氟化物中的 10%/0.5%, 这可能和 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ 立方双钙钛矿的软晶格极大的晶格常数有关, 即 $a=b=c \approx 1.0709 \text{ nm}$ ^[29]。

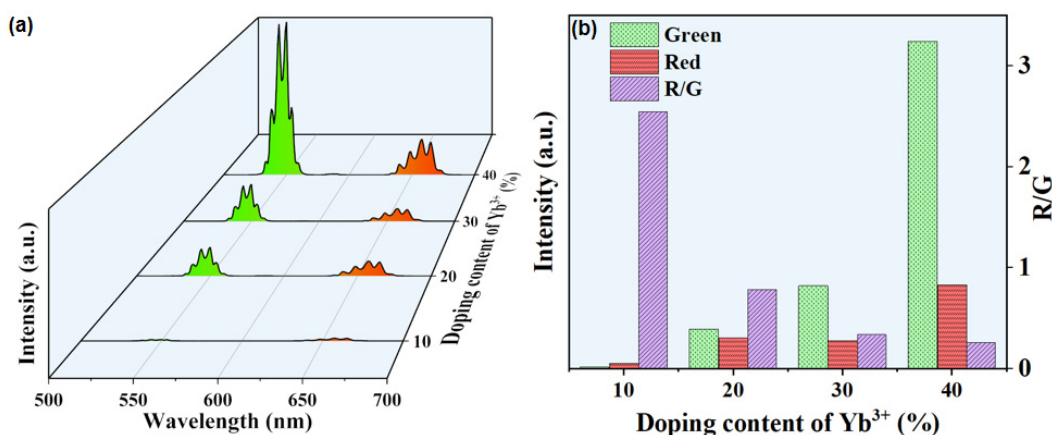


图 3 980 nm 激发下, $\text{CNHC}:\text{xYb}^{3+}$ 的上转换发光性能

Fig. 3 Upconversion properties of $\text{CNHC}:\text{xYb}^{3+}$ under 980 nm excitation

(a) The emission spectra and (b) corresponding emission intensity vs x and R/G vs x

如图 3(b)所示, Yb^{3+} 掺杂浓度为 10%、20%、30%和 40%时, 红绿比(R/G)分别为 2.55、0.78、0.34 和 0.26。具体原因在下面的上转换发光机制部分详细阐述。此外, 在 980 nm 激光激发下, 545 nm 处的绿光发射寿命约为 2.2 ms(图 4), 与文献报道的一致^[28-29]。

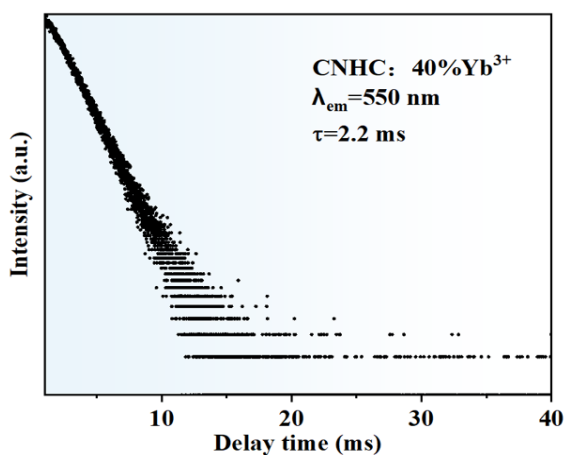


图 4 980 nm 激发下, $\text{CNHC}:\text{40}\%\text{Yb}^{3+}$ 的发光寿命图($\lambda_{\text{em}}=550 \text{ nm}$)

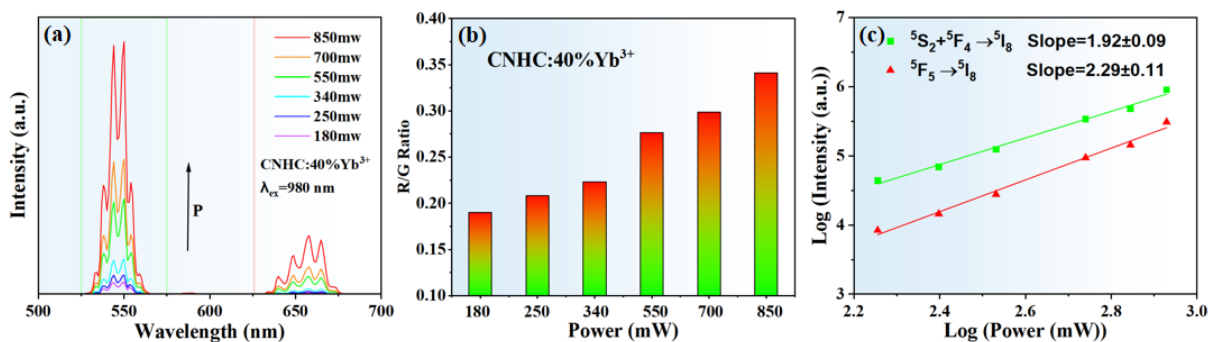
Fig. 4 Under 980 nm excitation, decay curves of $\text{CNHC}:\text{40}\%\text{Yb}^{3+}$ sample ($\lambda_{\text{em}}=550 \text{ nm}$)

为了更好地理解 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿的上转换发光, 本课题组研究了 980 nm 连续半导体激光激发下, $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 双钙钛矿的发光强度与泵浦功率之间的关系, 如图 5(a)所示。随着泵浦功率增加, 上转换发光增强。且由图 5(b)可以看出随着激发功率的增加, 红绿比逐渐增大。

根据下面的关系式:

$$\lg I \propto n \lg P \quad (1)$$

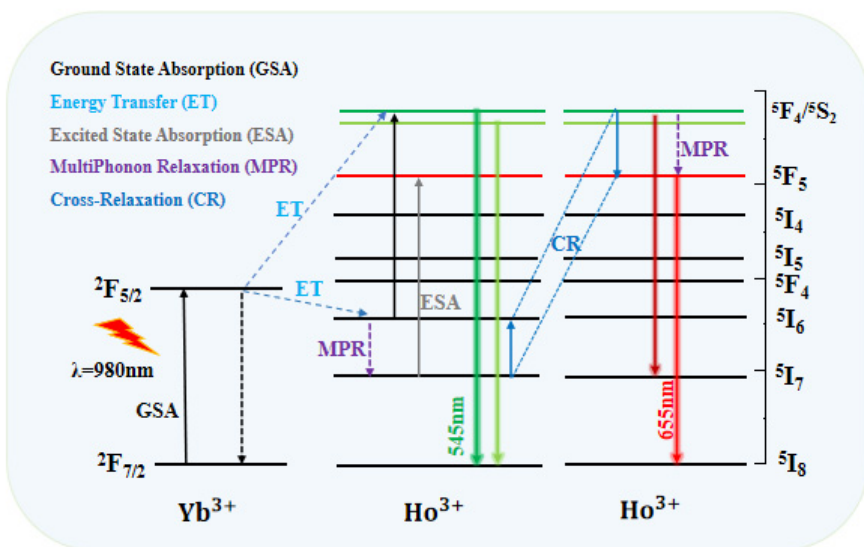
其中 I 代表可见发射光强度, P 代表激发光强度, n 为占据发射态所需的近红外光子数。对 $\lg I \sim \lg P$ 的关系曲线进行拟合, 如图 5(c)所示, 665 nm 波段的红光和 550 nm 波段的绿光斜率分别为 (2.29 ± 0.11) 和 (1.92 ± 0.09) , 暗示红、绿光均为两光子过程。并且在整个激发过程中, $\lg I \sim \lg P$ 一直保持线性关系, 因此可以排除光子雪崩机制。此外, 考虑到 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{7/2}$ 能级对 980 nm 光子的吸收截面要远远大于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8$ 能级, 可以认为在 980 nm 半导体激光激发下, Yb^{3+} - Ho^{3+} 的能量传递为 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 的主要发光机制。此外, 由于 Ho^{3+} 浓度较高(60%~90%), Ho^{3+} 离子之间的交叉弛豫也不容忽视。

图 5 不同激发功率下, CNHC:40%Yb³⁺的上转换发光性能Fig. 5 Power-dependent upconversion properties of CNHC:40% Yb³⁺ under 980 nm excitation

(a) The upconversion spectra; (b) R/G ratios; (c) lgI-lgP graphs

如图 6 所示, 首先, 处于基态的 Yb³⁺离子吸收一个 980 nm 光子被激发到 ²F_{5/2} 态, 接着把能量传递给处于基态的 Ho³⁺离子, Yb³⁺离子回到基态, Ho³⁺离子被激发到 ⁵I₆ 中间能级。然后通过多声子弛豫, 部分 Ho³⁺离子从 ⁵I₆ 跃迁到 ⁵I₇ 能级。接着 Yb³⁺-Ho³⁺的能量传递把处于 ⁵I₆ 和 ⁵I₇ 能级的 Ho³⁺离子分别泵浦到 ⁵F₅ 和 ⁵F₄/⁵S₂ 能级。最后 ⁵F₄/⁵S₂-⁵I₈ 和 ⁵F₅-⁵I₈ 的辐射跃迁导致了 550 nm 波段的绿光发射和 665 nm 波段的红光发射。另一个可能的上转换发光机制是邻近 Ho³⁺离子之间通过 ⁵F₄/⁵S₂-⁵F₅ 和 ⁵I₇-⁵I₆

的交叉弛豫, 占据红光发射态 ⁵F₅, ⁵F₅-⁵I₈ 的辐射跃迁导致 665 nm 波段的红光发射。随 Yb³⁺离子掺杂增加, 样品在 980 nm 处的红外吸收显著增强, 有利于 Yb³⁺-Ho³⁺的能量传递, 导致 Ho³⁺离子红光发射态 ⁵F₅ 和绿光发射态 ⁵F₄/⁵S₂ 上的电子布局数增加, 从而导致红光和绿光发射强度增加。另外, Yb³⁺掺杂浓度的增加必然伴随 Ho³⁺离子浓度的降低, 邻近 Ho³⁺离子之间的交叉弛豫概率降低, 从而导致红光发射强度降低, 所以随 Yb³⁺浓度增加, 红/绿降低。

图 6 980 nm 激发下, CNHC:40%Yb³⁺的上转换发光机理图Fig. 6 The upconversion mechanisms of CNHC:40%Yb³⁺ sample under 980 nm excitation

有趣的是, 我们在 CNHC:Yb³⁺样品中观察到了反热猝灭发光现象。图 7(a)为 CNHC:Yb³⁺在 298~473 K 温度范围内的上转换发射光谱。随着温度增加, 上转换发光强度先增强后减弱, 在 423 K 时达到最强。对应的热演化等高线图更清晰地验证了这一点, 温度升高更有利于红光发射(7(b))。图 7(c)为不同温

度下, CNHC:40%Yb³⁺上转换发光强度的柱状图, 与 298 K 时的发光强度相比, 473 K 时的绿光发射、黄光发射和红光发射分别增强了 2.5 倍、3.6 倍和 3.5 倍。这种反热猝灭发光现象可能和 CNHC:Yb³⁺中陷阱态的热激活与钝化有关^[32]。即随着温度升高, 样品中的缺陷(如氯空位)被激活, 导致非辐射复合通

道被抑制, 发光强度随之上升。并且在非热耦合能级下, 温度驱动的交叉弛豫/能量传递协同增强与低声子能量抑制非辐射弛豫共同作用也会导致其发光增强。另一个可能的原因是温度升高导致 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 表面-OH 的脱附, 导致表面猝灭效应减弱

弱及上转换发光增强。此外, 红绿比由 298 K 时的 1.33 增加到了 473 K 时的 2.02, 因此随温度升高, 发光颜色逐渐从黄绿光向红光转变, 这可能是因为能量传递与交叉弛豫的竞争所致, 温度升高有利于交叉弛豫的发生, 从而导致红绿比增加。

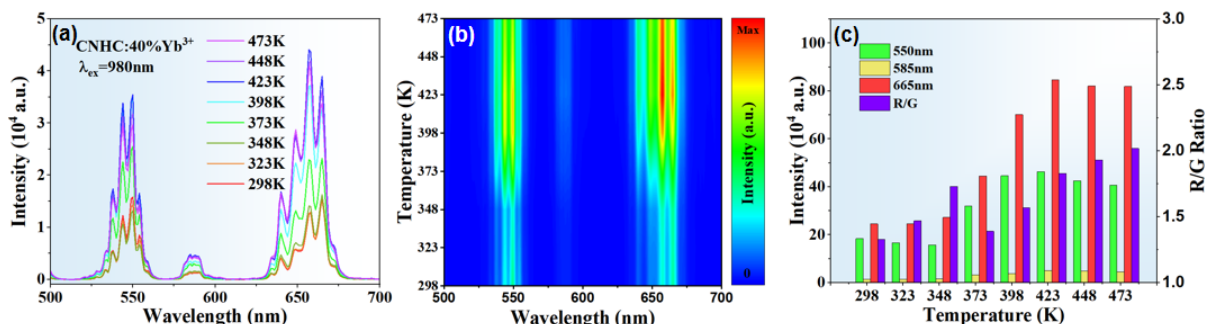


图 7 298–473 K 下, $\text{CNHC}:\text{40\%Yb}^{3+}$ 的上转换发光性能

Fig. 7 Upconversion properties of $\text{CNHC}:\text{40\%Yb}^{3+}$ at 298–473 K

(a) Temperature-dependent upconversion spectra; (b) Contour map of the thermal evolution of upconversion spectra; (c) Corresponding histograms of integrated intensities

3 结论

本工作采用简单的机械化学法成功合成了 $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6:\text{Yb}^{3+}$ 粉体。该方法简单易操作, 只需将金属氯化物简单研磨, 然后烘箱干燥即可。整个合成过程在开放系统中进行, 无需高温、高压或任何有毒溶剂。产率几乎达到 100%, 且合成理论上可以无限放大, 这对未来的大规模生产非常有利。980 nm 激光激发下, $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 发出位于 665 nm 中心的红光发射和位于 550 nm 中心的绿光发射, 其分别对应于 Ho^{3+} 的 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 和 $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁。发光强度随 Yb^{3+} 浓度的增加逐渐增强, 并在 Yb^{3+} 含量为 40%(化学计量比)时达到最强。并且, 在 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 样品中观察到了反热猝灭上转换发光现象, 这可能与 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 样品中陷阱态的热激活与钝化有关, 并且和温度驱动的交叉弛豫/能量传递协同增强以及低声子能量抑制非辐射弛豫共同作用有关。另一个可能的原因是温度升高导致 $\text{CNHC}:\text{Yb}^{3+}$ 表面-OH 的脱附, 导致表面猝灭效应减弱及上转换发光增强。

参考文献:

- [1] RAO Z, LI Q, LI Z, *et al.* Ultra-high-sensitive temperature sensing based on Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped lead-free double perovskite microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13**(16): 3623.
- [2] CHENG X, ZHOU J, YUE J, *et al.* Recent development in

sensitizer for lanthanide-doped upconversion luminescence. *Chemical Reviews*, 2022, **122**(21): 15998.

- [3] RAO Z, ZHAO X, GONG X. Rare-earth-based lead-free halide double perovskites for light emission: recent advances and applications. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(44): 2406424.

- [4] GHOSH S, NIM G K, BANSAL P, *et al.* Investigating the property of water driven lead-free stable inorganic halide double perovskites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **582**: 1223.

- [5] HE C, LIU X. The rise of halide perovskite semiconductors. *Light: Science & Applications*, 2023, **12**(1): 15.

- [6] WANG Y, WU T, BARBAUD J, *et al.* Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors. *Science*, 2019, **365**(6454): 687.

- [7] ZHAO J, LO L W, YU Z, *et al.* Handwriting of perovskite optoelectronic devices on diverse substrates. *Nature Photonics*, 2023, **17**(11): 964.

- [8] YANG T, WANG Y K, LIAO L S. Trivalent rare earth ion-doped metal halide perovskite near-infrared semiconductors for high-performance optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(16): 2420021.

- [9] ZHANG X, WANG X, NIE K, *et al.* High stability and corrosion-resistant gas of recyclable and versatile manganese-doped lead-free double perovskite crystals toward novel functional fabric and photoelectric device. *Advanced Science*, 2024, **11**(31): 2403352.

- [10] ZHANG W, HONG M, LUO J. Halide double perovskite ferroelectrics. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(24): 9305.

- [11] LIU X, TU J, LI H, *et al.* Research progress of double perovskite ferroelectric thin films. *Applied Physics Reviews*, 2023, **10**(2): 021315.

- [12] WU C, GE W, YANG M, *et al.* Anomalous anti-thermal quenching and enhanced thermal sensitivity in fractal-structured $\text{Cs}_2\text{NaHoBr}_6$ perovskite. *Advanced Optical Materials*, 2025, **13**(24): 00277.

- [13] DUAN Q, ZHA Y, XU Y, *et al.* Surface vibration-mediated

and multiphonon relaxation-assisted antithermal-quenching shortwave infrared emission in Ho-based double perovskite with long lifetime. *Laser & Photonics Reviews*, 2025, **19**(2): 2401034.

[14] SUN L, DONG B, SUN J, *et al.* Fabrication, optical property, and white LED application of novel lanthanide-based family $\text{Cs}_2\text{NaLnX}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br, I) Perovskite Nanomaterials. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17**(2): 2300045.

[15] JU S, ZHU Y, HU H, *et al.* Dual-function perovskite light-emitting/sensing devices for optical interactive display. *Light: Science & Applications*, 2022, **11**(1): 331.

[16] MAENG S, KIM J, KIM T, *et al.* Dual-strategy direct photocatalytic patterning for efficient perovskite nanocrystal LED displays. *Advanced Materials*, 2025, **37**(42): e08217.

[17] ZHAO X G, YANG D, REN J C, *et al.* Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications. *Joule*, 2018, **2**(9): 1662.

[18] LI X, XU Y, LI W, *et al.* Double perovskite single crystals with high laser irradiation stability for solid-state laser lighting and anti-counterfeiting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(16): 20725.

[19] LI Z, YANG N, DING S, *et al.* Efficient and tunable white light emitting from Sb^{3+} , Tb^{3+} , and Sm^{3+} Co-doped $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ double perovskite via multiple energy transfer processes. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, **205**: 159.

[20] ALHEIBSHY F, BELHACHI S, QURESHI M T, *et al.* Biomedical applications of double perovskites $\text{Sr}_2\text{TmNbO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{NdNbO}_6$: a pathway to innovative healthcare solutions. *Talanta*, 2026, **296**: 128440.

[21] LU X, GAO Y, CHEN J, *et al.* Long-wavelength near-infrared divalent nickel-activated double-perovskite Ba_2MgWO_6 phosphor as imaging for human fingers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(33): 39472.

[22] SALEEM M I, BATOOL A, HUR J. Cutting-edge developments in metal halide perovskites core/shell heterocrystals: from photodetectors to biomedical applications. *Small*, 2025, **21**(2): 2407032.

[23] TIWARI A, MRIDHA N, SHARMA S K, *et al.* Lead-free hybrid halide perovskite-based piezo/triboelectric self-powered wearable dual-functional sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12**(43): 29502.

[24] LIU X, NIU G, WANG X, *et al.* Exploring the potential applications of lanthanide-based double perovskite in remote pressure and temperature sensing. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, **14**(30): 6880.

[25] ZHU R, DU Z, ZHU M, *et al.* Molecularly imprinted polymers embedded with double perovskite quantum dots: a ratiometric fluorescence sensor for visible and fluorescent determination of Rhein. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **468**: 143618.

[26] ZHU F, GAO Y, ZHAO C, *et al.* Achieving broadband NIR-I to NIR-II Emission in an all-inorganic halide double-perovskite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for night vision imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(33): 39550.

[27] ZHU Y, PAN G, ZHAO J, *et al.* High-efficiency dual-mode polychromatic emission of rare-earth-based double perovskite with low phonon energy toward high-level anti-counterfeiting and information encryption. *Advanced Optical Materials*, 2023, **11**(2): 2202019.

[28] RAO Z, CAO M, CHEN Z, *et al.* Understanding and effective tuning of red-to-green upconversion emission in Ho-based halide double perovskite microcrystals. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(4): 2406424.

[29] LEI P, LIANG Y, DU P, *et al.* Large-scale and reversible synthesis of bright upconversion crystals with almost 100% yield by a minimalist method for recyclable application. *CCS Chemistry*, 2024, **6**(6): 1512.

[30] PALAZON F, AJJOURI Y, BOLINK H, Making by grinding: mechanochemistry boosts the development of halide perovskites and other multinary metal halides. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(13): 1902499.

[31] Wen S, ZhOU J, ZHENG K, *et al.* Advances in highly doped upconversion nanoparticles. *Nature Communications*, 2018, **9**: 2415.

[32] ZHAI W, GE C, FANG X, *et al.* Acetone vapour-assisted growth of 2D single-crystalline organic lead halide perovskite microplates and their temperature-enhanced photoluminescence. *RSC Advances*, 2018, **8**(26): 14527.