

Sn掺杂Cs₂AgBiCl₆纳米晶的制备及其光学性能研究

夏悦, 戢威, K. P. Homewood, 高云*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年3月23日; 录用日期: 2022年4月20日; 发布日期: 2022年4月29日

摘要

无铅Cs₂AgBiCl₆双钙钛矿材料作为有毒铅卤钙钛矿光伏材料的替代品, 具备环境友好, 稳定性高等优势而备受关注。Cs₂AgBiCl₆材料具备间接带隙半导体特性, 由于强载流子-声子耦合相互作用形成的本征自限, 增大了载流子的非辐射复合, 降低了辐射复合效率, 从而限制了其光电领域的进一步应用。理论计算表明, Sn掺杂可以改变Cs₂AgBiCl₆双钙钛矿内部结构形成直接带隙, 抑制非辐射复合。本工作采用热注入法制备Sn掺杂的Cs₂AgBiCl₆双钙钛矿纳米晶, 采用XRD, TEM, XPS等研究材料的相结构、微观形貌及价键特征, 并探究了其光吸收和荧光发光特性。研究表明, Sn原子可以有效掺杂进入Cs₂AgBiCl₆晶格结构, 并显著提高其荧光量子效率。

关键词

双钙钛矿纳米晶, Sn掺杂, 荧光

Preparation and Optical Properties of Sn-Doped Cs₂AgBiCl₆ Nanocrystals

Yue Xia, Wei Ji, K. P. Homewood, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Mar. 23rd, 2022; accepted: Apr. 20th, 2022; published: Apr. 29th, 2022

Abstract

As the alternatives to toxic lead-halide perovskite photovoltaic materials, the lead-free Cs₂AgBiCl₆ double perovskites have recently attracted much attention due to their environmental friendliness

*通讯作者。

and high stability. However, $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ material is of intrinsic self-limitation due to its strong carrier-phonon coupling as an indirect bandgap semiconductor. The non-radiative recombination of carriers greatly reduces its radiative recombination efficiency and therefore limits its application in optoelectronics. Theoretical calculation has indicated that Sn doping will give rise to changes in the internal structure of the $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ double perovskite, resulting in the formation of direct band gap and thus reducing the non-radiative recombination. In this work, Sn-doped $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ double perovskite nanocrystals were prepared by a thermal injection method, and the crystal structure, optical properties and valence structure were investigated by means of XRD, TEM and XPS. The experimental results show that Sn atoms are effectively doped in the structure of the lead-free perovskite nanocrystals, leading to a significant improvement in the fluorescence quantum yield.

Keywords

Double Perovskite, Nanocrystals, Sn Doping, Fluorescence

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铅基卤素钙钛矿 APbX_3 材料(其中 $\text{A} = \text{Cs}^+$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I)具备出色的光电性能, 如高光吸收性能、低激子结合能, 长扩散长度, 高载流子迁移率, 制备简单等, 自 20 世纪以来得到持续广泛的研究[1] [2] [3]。2014 年的无机铅卤钙钛矿纳米晶被首次制备出, 其具有明亮的窄带隙荧光发射特征, 且可以通过改变粒径尺寸或者卤素比例来调节从紫外到近红外的发射光波长, 成为学者们研究的热点[4] [5]。尽管无机铅卤钙钛矿纳米晶的稳定性相比于有机或者杂化钙钛矿材料有所提高, 但由于本身强离子结构特征, 易受水、氧、热等因素破坏, 急需进一步寻求解决方案以获得高稳定性钙钛矿纳米晶。目前已经报道的解决方案包括: 表面钝化[6] [7]、卤素离子取代[8] [9]、有机或者无机封装[10]等。

全无机铅卤钙钛矿材料稳定性差的主要原因是晶体的形成能比较低。前期的研究采用 B 位取代以提高全无机钙钛矿纳米晶的形成能。使用元素周期表中同一族的 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 来取代位于 B 位的 Pb^{2+} 是最直接的取代办法[11] [12] [13]。研究者发现 B 位的形成能大于 A 位和 X 位, 这使得 B 位阳离子的部分取代比其他两个位置更难[14]。且实验证明 Sn^{2+} 不稳定, 极易被氧化成 Sn^{4+} ; 在 Ge^{2+} 中由于其 4s2 电子拥有更低的结合能, 氧化现象更为明显[15]。因此, 选择结构稳定环境友好的非铅钙钛矿材料替代铅基, 并通过能带工程提升其荧光性能, 是解决这一问题的有效途径。

理论计算表明卤化物双钙钛矿结构 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$, B 位由一个单价阳离子和一个三价阳离子同时取代两个 Pb^{2+} , 具备优异的稳定性, 是实现无铅稳定量子点的优异材料[16]。目前报道合成的双钙钛矿单晶和纳米晶均表现出对热、光、湿具有良好稳定性[17]。实验和计算结果表明, 大多数双钙钛矿卤化物的电子结构主要为间接带隙半导体特征, 其强载流子-声子的耦合作用导致低发光效率, 限制了其在光伏及光电器件方面的应用[18]。掺杂是改变电子结构的有效途径之一。研究表明, 将 Pb 重新掺杂引入双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)中可以得到理想的电子结构, 获得直接带隙特征, 但是掺杂其他族的元素却并不成功[19] [20] [21]。目前暂未出现双钙钛矿纳米晶 Sn 掺杂的实验研究, 2021 年, Zhenyu Li 等人[22]通过理论计算指出, Sn 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 可以将其转变为直接带隙材料。在本实验中将通过热注入方法, 制备 Sn^{2+} 掺杂

Cs₂AgBiCl₆ 双钙钛矿纳米晶, 研究掺杂对纳米晶结构及荧光性能的影响, 验证理论计算结果, 并为提升双钙钛矿纳米晶发光性能提供思路。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与药品规格

本实验中所使用的试剂与药品详见表 1, 所有试剂与药品购买后未经二次提纯直接使用。整个实验过程均在室温大气常压下进行。

Table 1. Reagents and their specifications involved in the work

表 1. 实验药品及规格

| 药品 | 纯度 | 厂家 |
|--|------------------|----------------|
| 碳酸铯(Cs ₂ CO ₃) | 99.9% | SIGMA-ALDRICH |
| 盐酸(HCl) | 分析纯 | 上海国药集团化学试剂有限公司 |
| 硝酸银(AgNO ₃) | 分析纯 | 上海国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化铋(BiCl ₃) | 99.99% | 优选科技有限公司 |
| 氯化亚锡二水合物(SnCl ₂ ·2H ₂ O) | ≥99.99% | aladdin |
| 乙酸乙酯 | 光谱级, ≥99.5% | MACKLIN |
| 1-十八烯 | >90.0% (GC) | aladdin |
| 油胺 | C18: 80%~90% | aladdin |
| 油酸 | 90% | ALDRICH |
| 正己烷 | 光谱纯, ≥98.0% (GC) | aladdin |

2.2. 纳米晶的制备

2.2.1. 纯的 Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶制备

1) 油酸铯前驱体的制备: 在 100 mL 的三孔烧瓶中加入 8 mL 1-十八烯, 500 uL 油酸, 162.8 mg 碳酸铯(Cs₂CO₃)。真空条件下加热到 120℃并保持 45 min, 再加热到 150℃直至生成淡黄色均匀稳定的油酸铯液体。

2) 在 100 mL 的三孔烧瓶中加入 8 mL 1-十八烯, 2 mL 油酸, 2 mL 油胺, 200 uL 盐酸(盐酸浓度为 12 M), 63.06 mg 氯化铋(BiCl₃), 34 mg 硝酸银(AgNO₃)。真空条件(主要为了排出水和空气)下加热到 120℃保持 30 min, 再加热到 200℃形成均匀稳定无沉淀的透明液体。在 N₂ 气氛下将预热过后的 3.2 mL 油酸铯前驱体溶液快速注入, 剧烈搅拌中 5~10 秒后转移到冰水浴中快速冷却。

3) 纯纳米晶的洗涤: 将冷却之后的混合溶液转移到离心管中加入等体积的正己烷混合均匀, 转入离心机中, 8000 rpm, 10 min 保留下层沉淀物, 将其分散在等体积的正己烷与乙酸乙酯混合溶液, 转入离心机, 8000 rpm, 10 min 保留下层沉淀物。再将其分散在正己烷中, 10,000 rpm, 10 min 移去下层的大颗粒, 保留上层均匀透明液体以待接下来的测试表征。

2.2.2. Sn 掺杂 Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶制备

1) 油酸铯前驱体的制备和纳米晶的洗涤过程与纯 Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶制备中的一样。在第二步中按摩尔比将 SnCl₂·2H₂O 加入 AgNO₃、BiCl₃ 溶液。例如样品 Sn0.125 制备中为 29.75 mg AgNO₃、55.18 mg BiCl₃ 和 11.28 mg SnCl₂·2H₂O; 样品 Sn0.25 制备中为 25.50 mg AgNO₃、47.30 mg BiCl₃ 和 22.57 mg SnCl₂·2H₂O。其中样品编号 Sn0.125、Sn0.25 中数字代表 Sn 占 B 位置(Sn⁺ Ag⁺ Bi)原子的比例。

2.3. 纳米晶的测试与表征

测试所用到的仪器见表 2，使用透射电镜来观察纳米晶的形貌和大小；使用 X-射线衍射仪测试纳米晶的晶体结构，确定晶相；使用紫外 - 可见分光光度计进行样品的光吸收测试；使用稳/瞬态荧光光谱仪进行稳态光致发光光谱和瞬态寿命测试；X 射线光电子能谱仪用于得到各元素电子结合能等信息。

Table 2. Test instrument model and content

表 2. 测试仪器型号与内容

| 仪器名称 | 仪器型号 | 测试内容 |
|--------------|----------------------------------|-------------|
| 透射电子显微镜 | G②20S-TWIN | 形貌及粒径 |
| X 射线衍射仪 | D8 Advance | X 射线衍射谱图 |
| 紫外 - 可见分光光度计 | UV-3600 | 紫外 - 可见吸收谱 |
| 稳/瞬态荧光光谱仪 | Fluo Time300 | 稳/瞬态荧光光谱 |
| X 射线光电子能谱 | Thermo scientific ESCA lab 250xi | X 射线光电子结合能谱 |

3. 实验结果与讨论

通过热注射法合成制备纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶，洗涤纯化之后将其分散在非极性溶剂正己烷中，形成黄色溶液，从上至下纳米晶的分散浓度增加，如图 1(b)所示，在紫外光照射下显示发蓝白光。将含纳米晶正己烷溶液稀释之后滴在碳支持膜上，室温风干之后进行透射电镜(TEM)测试。结果如图 1(a)所示。可以看到纳米晶粒径均匀，并具备良好的分散性。右上角缩图的粒径分布图显示纳米晶尺寸为以 6.73 nm 为中心的正态分布，其尺寸范围为 4~9 nm。

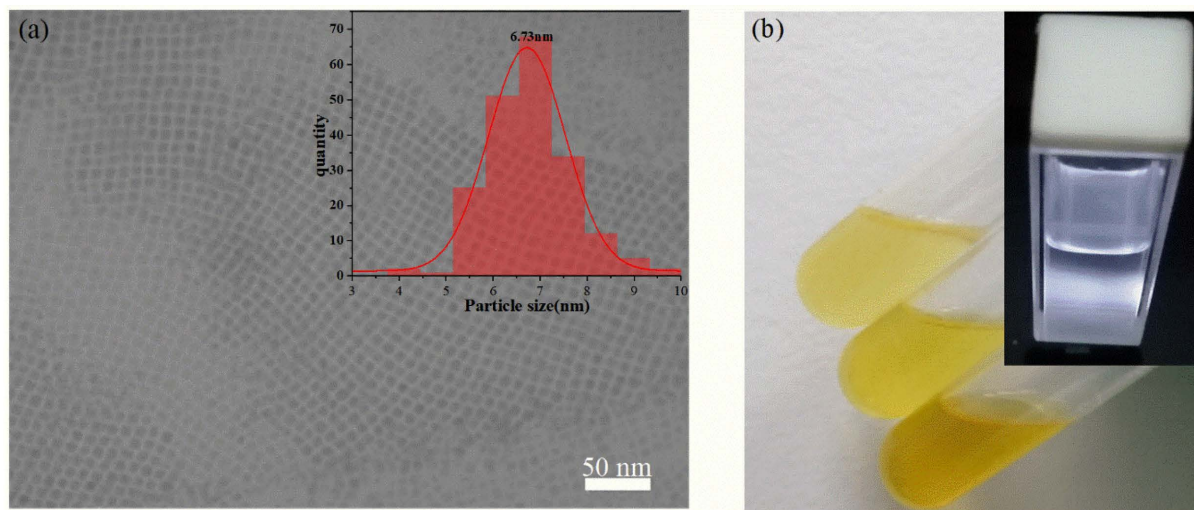


Figure 1. (a) TEM picture of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals dispersed in n-hexane; (b) Picture of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals dispersed in n-hexane and insert: under 375 nm UV-light

图 1. (a) 200℃合成的纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶 TEM 图片；(b) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶分散在正己烷溶剂中，缩图为纳米晶在 375 nm 的紫外灯照射下

为了进一步研究 Sn 掺杂浓度对 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶的晶体结构的影响，将分散在正己烷溶剂中的纳米晶滴在载玻片上，烘干蒸发掉溶剂后对其进行了 X 射线粉末衍射测试。如图 2(a)和图 2(b)分别为不同 Sn 掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶 XRD 谱图及其局部放大图。当 Sn 的掺杂量在小于等于 50%时，晶体

结构与纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 保持一致, 没有出现相分离。然而, 位于 22.94° 、 32.74° 的(220)、(004)晶面衍射峰随掺杂浓度的增加向小角度方向偏移, 向小角度的偏移从 0.39° 增加到 0.60° , 表示 Sn 离子的成功掺入 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 晶体结构中, 并引起晶格参数变大。位于 B 位的离子半径分别为: Ag^+ : 1.15\AA 、 Bi^{3+} : 1.03\AA 而 Sn 离子半径分别为 Sn^{2+} : 1.15\AA 、 Sn^{4+} : 0.69\AA [23] [24] [25], 可以判断, Sn^{2+} 同步替代 Ag^+ 和 Bi^{3+} 会引起晶格常数增大。因此, 可以认为掺杂进入晶格中的离子为二价 Sn^{2+} 离子。当 Sn 的掺杂量达到 75% 时, Cs_2SnCl_6 对应的衍射峰出现, $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 对应的衍射峰极弱, 为 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 和 Cs_2SnCl_6 两相共存的状态, 其中主体为 Cs_2SnCl_6 。由于 Cs_2SnCl_6 具有与 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 相同的空间群($\text{Fm}\bar{3}m$), Ag 和 Bi 为分别由一个 Sn^{4+} 和空位占据[26]。0.75Sn 的样品的衍射峰与纯 Cs_2SnCl_6 样品的衍射峰相比, 呈现整体向小角度偏移的现象, 说明 0.75Sn 样品中 Ag、Bi 离子掺杂进 Cs_2SnCl_6 晶体, 引起晶格常数增大。此外, 随着掺杂浓度的增加, 衍射峰的半高宽明显出现展宽, 说明离子的掺杂伴随着晶粒细化的过程。晶粒尺寸 D 可以通过谢乐公式进行计算:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

其中, λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰半高宽, θ 为晶面衍射角。应用位于低角度的(220)、(004)和(224)的晶面衍射峰计算出不同掺杂浓度对应的晶粒尺寸, 取算数平均值得到平均晶粒尺寸, 结果如表 3 所示。纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶平均晶粒尺寸为 6.92 nm , 与 TEM 测试结果一致。Sn 掺杂后晶粒平均尺寸减小至 $3\text{--}4\text{ nm}$ 。

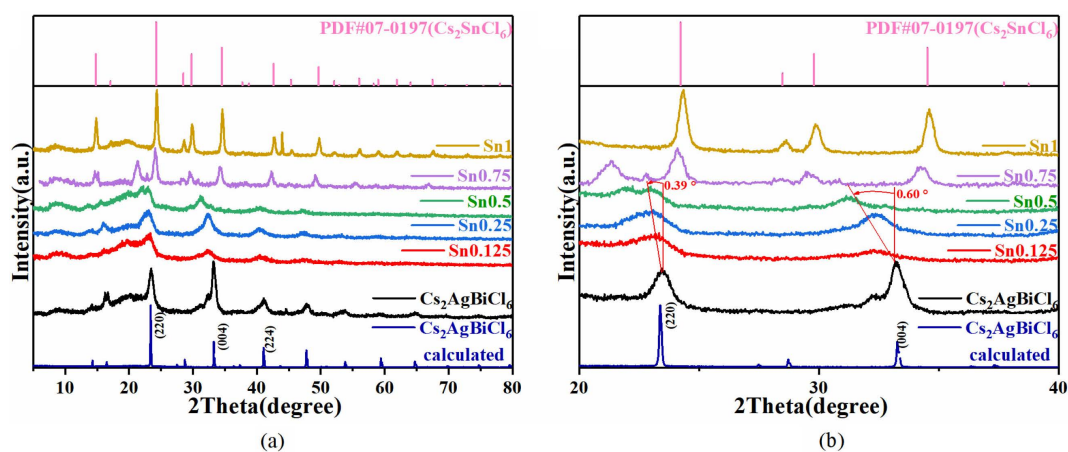


Figure 2. (a) XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals with different Sn doping amounts; (b) Partial enlargement

图 2. (a) 不同 Sn 掺杂量下的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶 XRD 谱图; (b) 局部放大图

Table 3. Average grain size of samples with different Sn doping levels
表 3. 不同 Sn 掺杂量样品的平均晶粒尺寸

| 样品 | 平均晶粒尺寸 |
|-----------------------------------|-------------------|
| Pure $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ | 6.92 nm |
| Sn0.125 | 3.81 nm |
| Sn0.25 | 3.80 nm |
| Sn0.5 | 3.05 nm |
| Sn0.75 | 13.27 nm |
| Sn1.0 | 19.51 nm |

对 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ NCs、Sn0.25 和 Sn0.5 样品进行了 XPS 能谱测试，用来进一步验证 Sn 成功掺杂入晶格中。图 3 上分别为纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ NCs 以及 Sn0.25 和 Sn0.5 样品的 Cs3d、Ag3d、Bi4f 和 Cl2p 的精细扫描 XPS 轨道能谱。相比纯的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶，Sn 掺杂后的样品 Cs3d 轨道的 XPS 峰位并未发生明显偏移，而 Ag3d、Bi4f 和 Cl2p 轨道的 XPS 峰位都随掺杂量的增加而逐步向结合能大的方向偏移。在 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 、Sn0.25 和 Sn0.5 样品中，Ag3d_{5/2} 轨道电子结合能峰位分别为：367.49、368.24、368.24，最大偏移量为 0.75 eV；Cl2p_{3/2} 轨道电子结合能峰位分别为：197.81、198.35、198.45，最大偏移量 0.64 eV。这说明 Sn 掺杂引起 $[\text{AgCl}_6]$ 正八面体电子结构的电子发生转移，周围电子云密度减小，相应电子结合能增大。随着 Sn 掺杂，Bi4f_{7/2} 轨道电子结合能位于 159.17 的 Bi³⁺ 峰劈裂成两个峰，对应峰位位置为 158.52 eV 和 159.77 eV，这一结果说明，部分 $[\text{BiCl}_6]$ 正八面体中的电子与 $[\text{AgCl}_6]$ 正八面体中的电子一样出现了电荷的转出，而部分 Bi 位得到电子。这与 Sn²⁺ 同时替代 Ag⁺ 和 Bi³⁺ 位点相一致。由于 Bi³⁺ 与 Sn²⁺ 的离子半径差距较大，引起替位前后 Bi 位周围的八面体晶格畸变差距较大，导致 Bi 位的轨道峰位发生劈裂。为了确认 Sn 在晶格中的价态，分别测试了样品 Sn0.25 和 Sn0.5 的 Sn3d 轨道 XPS 精细能谱，其 Sn3d_{5/2} 轨道峰位分别位于 486.87 eV 和 486.82 eV，对应于自于 Sn²⁺ 价态 [27]。这说明 Sn²⁺ 成功地掺杂进 Ag、Bi 位置，这与 XRD 测试到晶格常数增大的结果分析一致。

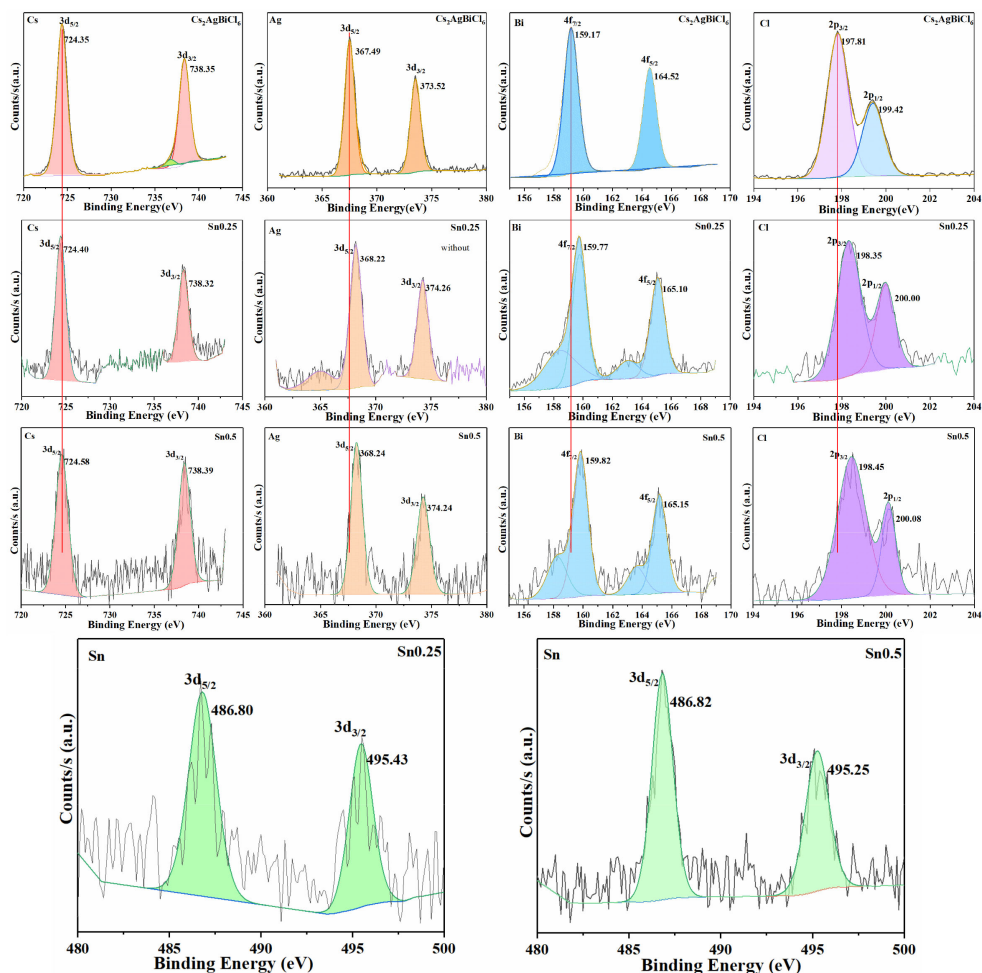


Figure 3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals and Sn-doped $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals

图 3. $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶和 Sn 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶的 X 射线光电子能谱(XPS)图

为了探究 Sn 掺杂对纳米晶光学性能的影响, 对不同掺杂量的纳米晶进行了紫外 - 可见吸收光谱和稳/瞬态荧光光谱测试。图 4(a)是样品的光吸收图谱, 可以看到纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶在 365 nm (3.40 eV)附近的存在一个激子吸收峰, 与之前的报道基本一致[28]。这个激子吸收峰主要是由于双钙钛矿($\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$, X = Cl、Br、I)纳米晶结构中占主导地位的 Bi^{3+} 离子的 6s-6p 跃迁引起的。随着的 Sn 掺入, 在 335nm (3.7 eV)附近产生了第二个吸收峰, 该吸收峰值不随掺杂浓度而改变。而且这个吸收峰在纯 Cs_2SnCl_6 样品中并没有出现。以上结果说明该吸收峰产生的可能原因是客体 Sn 离子的掺入 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 晶格对原有晶体的电子结构扰动。图 4(b)显示了用 Tauc plot 得到各 Sn 掺杂量样品的光学带隙制成的折线图。纯的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶带隙为 3.21 eV, 纯的 Cs_2SnCl_6 纳米晶带隙为 4.97 eV。Sn 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 引起纳米晶的带边微弱蓝移, 这个结果与 Sn 掺入 Pb 基钙钛矿中一致[29]。而 Ag、Bi 掺杂 Cs_2SnCl_6 (Sn0.75 样品)引起 Cs_2SnCl_6 纳米晶的吸收边蓝移至 3.40 eV。纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶与之前报道的单晶样品带隙(2.62 eV) [30]相比发生了 0.59 eV 的蓝移, 这是由于其纳米尺寸引起的量子限制效应。

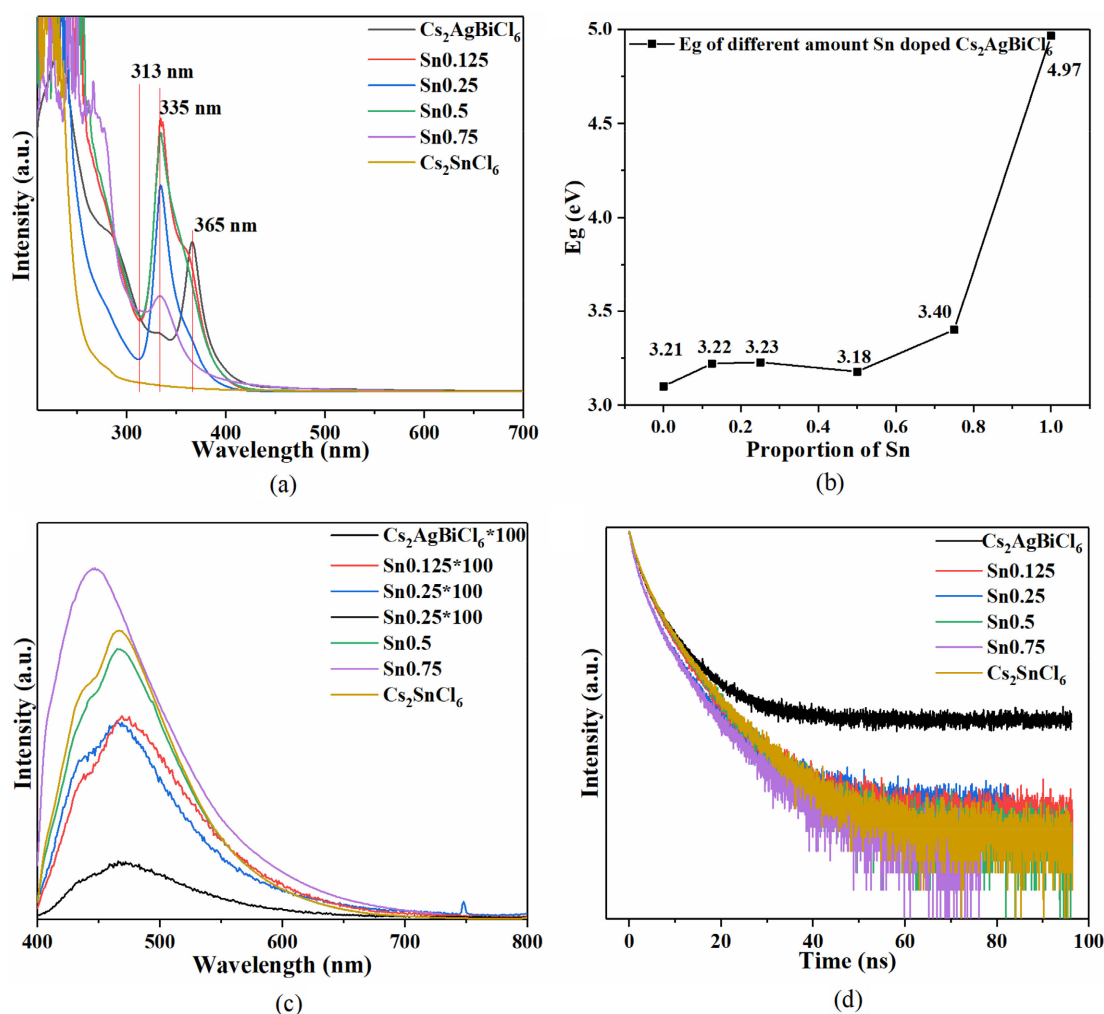


Figure 4. $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals with different Sn doping amounts' (a) UV-Vis absorption spectra; (b) The band gap line graph drawn by the absorption edge according to the Tauc-plot; (c) Photoluminescence (PL) spectra; (d) Time-resolved photoluminescence (TRPL) spectra

图 4. 不同 Sn 掺杂量 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶的(a) 紫外 - 可见吸收光谱图; (b) 根据 Tauc plot 得到吸收边绘制的带隙折线图; (c) 光致荧光(PL)光谱图; (d) 时间分辨光致荧光(TRPL)光谱图

激发光源选取 375 nm 波长激光，加载 400 nm 的长通滤波片进行荧光光谱测试。图 4(c) 室温条件下得到的光致发光光谱。光谱由两个荧光峰组成，1 号峰位于 470 nm (2.64 eV) 附近，具备较宽的半高宽 (~141 nm)，且随 Sn 掺杂量的增加有一定程度上的蓝移(见表 4)，来自于间接带隙半导体声子辅助的带边复合。2 号峰位于 435 nm (2.85 eV) 附近，半高宽相对较窄 (~23 nm)，来自于子带隙复合。对比稳态吸收光谱和荧光光谱可以看到荧光峰位置与吸收边有一定的偏移，这是在双钙钛矿由于强载流子 - 声子耦合引起的斯托克斯位移的效应，是其作为间接带隙半导体的显著特征[31]。纯 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶的荧光强度很弱，随着 Sn 的掺杂，光致荧光强度逐渐增加。当 Sn 浓度达到 0.5 时，其荧光强度急剧提升了 100 倍以上。Sn0.75 样品的荧光强度最大，超过纯的 Cs_2SnCl_6 和 Sn0.5 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶。这说明 Sn 掺杂达到 0.5 时，产生了扩展的离子掺杂能带，有利于打破间接带隙材料辐射复合跃迁需要声子辅助以达到动量守恒的要求，极大地提高了材料的辐射复合效率。

Table 4. Steady/transient spectral data of samples with different Sn doping levels

表 4. 不同 Sn 掺杂量样品的稳/瞬态光谱数据

| 样品 | PL 峰(nm) | TRPL 拟合分量及占比 | TRPL 平均寿命(ns) |
|-----------------------------------|----------|---|---------------|
| Pure $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ | 469.36 | 0.74 ns, 31.95%; 2.43 ns, 50.64%; 7.28 ns, 17.40%; | 4.53 |
| Sn0.125 | 468.26 | 1.62 ns, 57.58%; 5.87 ns, 42.41%; 0.17 ns, 0%; | 4.71 |
| Sn0.25 | 464.11 | 1.43 ns, 47.70%; 4.01 ns, 40.99%; 8.98 ns, 11.30%; | 4.99 |
| Sn0.5 | 464.11 | 1.39 ns, 43.28%; 3.93 ns, 42.90%; 8.70 ns, 13.82%; | 5.14 |
| Sn0.75 | 445.74 | 0.65 ns, 27.32%; 2.21 ns, 51.91%; 6.61 ns, 20.78%; | 4.34 |
| Sn1.0 | 466.30 | 1.31 ns, 41.16%; 3.90 ns, 44.54%; 8.82 ns, 14.29%; | 5.25 |

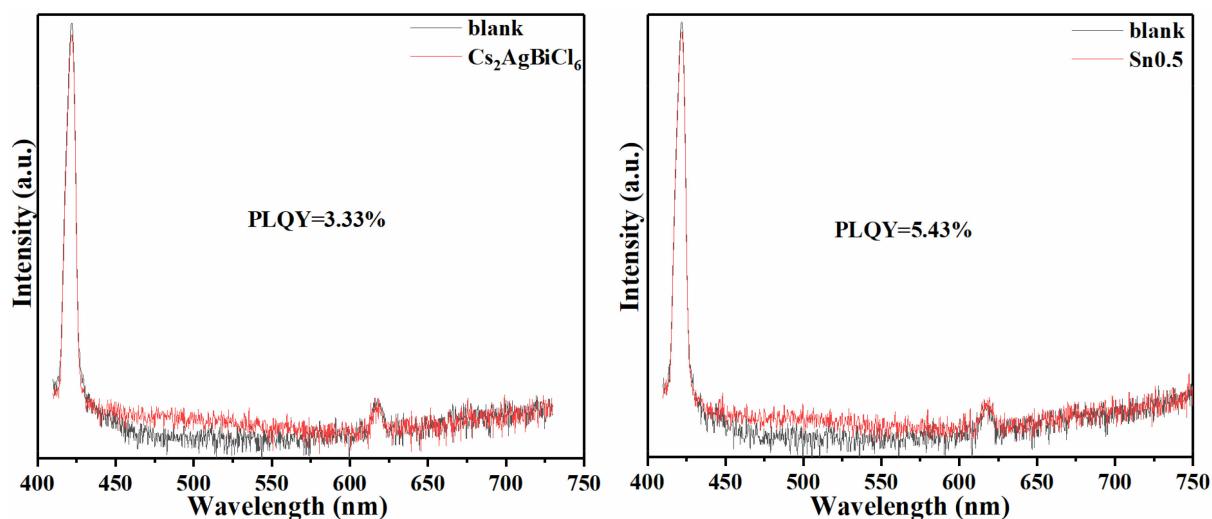


Figure 5. (a) Photoluminescence quantum yield (PLQY) diagram of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ nanocrystals; (b) Photoluminescence quantum yield (PLQY) diagram of Sn0.5 sample

图 5. (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 纳米晶的光致发光量子产率(PLQY)谱图; (b) Sn0.5 样品的光致发光量子产率(PLQY)谱图

固定荧光峰位对应的波长 470 nm 进行瞬态荧光光谱分析, 所得瞬态荧光光谱如图 4(d)所示。荧光寿命通过对光谱进行三指数拟合得到, 结果如表 4 显示, 拟合得到的三个荧光寿命均小于 10 ns。考虑到在钙钛矿纳米晶中观察到的自陷态缺陷发光的寿命一般都较长(大于 100 ns), 可以确认, 这里测得的 470 nm 发光光谱源于声子辅助的带边复合。随着 Sn 掺杂 Cs₂AgBiCl₆ 浓度增加, 荧光寿命呈现增加趋势。这表示 Sn 的掺杂有利于提高载流子在激发态的平均弛豫时间, 增加辐射复合几率。以 375 nm Laser 作为光源, BaSO₄ 为全反射材料, 用石英比色皿中加正己烷纯溶剂为空白对照样, 采用积分球模式进行 Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶和 Sn0.5 样品的量子产率测试, 测试结果如图 5 所示。结果表明, Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶样品量子产率为 3.33%, Sn 掺杂后量子产率提升到 5.43%, 进一步说明了 Sn 掺杂有效提升了 Cs₂AgBiCl₆ 辐射复合发光性能。

4. 结论

本文通过热注入法成功制备出 Sn 掺杂的 Cs₂AgBiCl₆ 纳米晶。在 Sn 掺杂量不大于 50%时为与原 Cs₂AgBiCl₆ 一致的立方相结构, 而 Sn 大于 50%后转变为与 Cs₂SnCl₆ 一致的晶体结构。掺杂量的增加引起纳米晶尺寸减小, 晶格常数增大。Sn 的掺入造成双钙钛矿结构中[AgCl₆]和部分[BiCl₆]正八面中电子向 Bi 位转移, 产生外层电子离域。在光学性能方面, Sn 掺杂纳米晶吸收边整体吸收边微弱蓝移, 受激载流子平均弛豫时间增加, 荧光强度大幅度增加, 光致发光量子效率变为原来的 1.63 倍。以上结果说明了 Sn 掺杂有效提高了 Cs₂AgBiCl₆ 辐射复合发光, 为改善双钙钛矿的光电性能提供了实验依据。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(批准号: 12174092 和 11874144)资助。

参考文献

- [1] Møller, C.K. (1958) Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature*, **182**, 1436.
- [2] Weber, D. (1978) CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur [CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **33**, 1443-1445. <https://doi.org/10.1515/znB-1978-1214>
- [3] Onoda-Yamamuro, N., Matsuo, T. and Suga, H. (1992) Dielectric Study of CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53**, 935-939. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90121-S](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90121-S)
- [4] Hassan, Y., Ashton, O.J., Park, J.H., et al. (2019) Facile Synthesis of Stable and Highly Luminescent Methylammonium Lead Halide Nanocrystals for Efficient Light Emitting Devices. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1269-1279. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09706>
- [5] Wu, L., Hu, H., Xu, Y., et al. (2017) From Nonluminescent Cs₄PbX₆ (X = Cl, Br, I) Nanocrystals to Highly Luminescent CsPbX₃ Nanocrystals: Water-Triggered Transformation through a CsX-Stripping Mechanism. *Nano Letters*, **17**, 5799-5804. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02896>
- [6] Chen, S.C., Wang, D. and Zheng, Q. (2020) Surface Passivation of All-Inorganic CsPbI₂Br with a Fluorinated Organic Ammonium Salt for Perovskite Solar Cells with Efficiencies over 16%. *Solar RRL*, **4**, Article ID: 2000321. <https://doi.org/10.1002/solr.202000321>
- [7] He, J., Su, J., Lin, Z., et al. (2021) Enhanced Efficiency and Stability of All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells by Organic and Ionic Mixed Passivation. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2101367. <https://doi.org/10.1002/advs.202101367>
- [8] Zhang, P., Zhu, G., Shi, Y., et al. (2018) Ultrafast Interfacial Charge Transfer of Cesium Lead Halide Perovskite Films CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) with Different Halogen Mixing. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 27148-27155. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07237>
- [9] Wang, F., Zhang, H., Sun, Q., et al. (2020) Low-Temperature Solution Growth and Characterization of Halogen (Cl, I)-Doped CsPbBr₃ Crystals. *Crystal Growth & Design*, **20**, 1638-1645. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01368>
- [10] Ma, X., Yang, W., Ge, X., et al. (2021) Design a Novel Multifunctional (CsPbBr₃/Fe₃O₄)@MPSS@SiO₂ Magneto-

- Optical Microspheres for Capturing Circulating Tumor Cells. *Applied Surface Science*, **551**, Article ID: 149427. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149427>
- [11] Zou, S., Liu, C., Li, R., *et al.* (2019) From Nonluminescent to Blue-Emitting Cs₄PbBr₆ Nanocrystals: Tailoring the Insulator Bandgap of 0D Perovskite through Sn Cation Doping. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1900606. <https://doi.org/10.1002/adma.201900606>
- [12] Liu, D., Liang, L. and Sa, R. (2021) First-Principles Calculations of Structural, Electronic, and Optical Properties of Double Perovskites Cs₂Sn_{1-x}B_xI₆ (B=Si, Ge; x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1). *Chemical Physics*, **542**, Article ID: 111075. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.111075>
- [13] Liu, D., Peng, H., Li, Q., *et al.* (2022) A DFT Study of the Stability and Optoelectronic Properties of All-Inorganic Lead-Free Halide Perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **161**, Article ID: 110413. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110413>
- [14] Swarnkar, A., Mir, W.J. and Nag, A. (2018) Can B-Site Doping or Alloying Improve Thermal- and Phase-Stability of All-Inorganic CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) Perovskites? *ACS Energy Letters*, **3**, 286-289. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01197>
- [15] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D. and Kanatzidis, M.G. (2013) Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, **52**, 9019-9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>
- [16] Zhao, X.G., Yang, J.H., Fu, Y., *et al.* (2017) Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2630-2638. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09645>
- [17] Slavney, A.H., Hu, T., Lindenberg, A.M., *et al.* (2016) A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2138-2141. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13294>
- [18] Filip, M.R., Hillman, S., Haghighirad, A.A., *et al.* (2016) Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 2579-2585. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01041>
- [19] Kangsabanik, J., Sugathan, V., Yadav, A., *et al.* (2018) Double Perovskites Overtaking the Single Perovskites: A Set of New Solar Harvesting Materials with Much Higher Stability and Efficiency. *Physical Review Materials*, **2**, Article ID: 055401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.055401>
- [20] Slavney, A.H., Leppert, L., Bartesaghi, D., *et al.* (2017) Defect-Induced Band-Edge Reconstruction of a Bismuth-Halide Double Perovskite for Visible-Light Absorption. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 5015-5018. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01629>
- [21] Du, K.Z., Meng, W., Wang, X., *et al.* (2017) Bandgap Engineering of Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ through Trivalent Metal Alloying. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 8158-8162. <https://doi.org/10.1002/anie.201703970>
- [22] Ma, X., Li, Z. and Yang, J. (2021) Efficient Direct Band Gap Photovoltaic Material Predicted via Doping Double Perovskites Cs₂AgBiX₆ (X=Cl, Br). *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 10868-10875. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01871>
- [23] Hoefler, S.F., Trimmel, G. and Rath, T. (2017) Progress on Lead-Free Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications: A Review. *Monatshefte für Chemie*, **148**, 795-826. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-1933-9>
- [24] Kieslich, G., Sun, S. and Cheetham, A.K. (2015) An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites. *Chemical Science*, **6**, 3430-3433. <https://doi.org/10.1039/C5SC00961H>
- [25] Sani, F., Shafie, S., Lim, H.N., *et al.* (2018) Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review. *Materials*, **11**, Article No. 1008. <https://doi.org/10.3390/ma11061008>
- [26] Maughan, A.E., Ganose, A.M., Bordelon, M.M., *et al.* (2016) Defect Tolerance to Intolerance in the Vacancy-Ordered Double Perovskite Semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 8453-8464. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03207>
- [27] Das Adhikari, S., Masi, S., Echeverría-Arrondo, C., *et al.* (2021) Continuous-Flow Synthesis of Orange Emitting Sn(II)-Doped CsBr Materials. *Advanced Optical Materials*, **9**, Article ID: 2101024. <https://doi.org/10.1002/adom.202101024>
- [28] Creutz, S.E., Crites, E.N., De Siena, M.C., *et al.* (2018) Colloidal Nanocrystals of Lead-Free Double-Perovskite (Eli-pasolite) Semiconductors: Synthesis and Anion Exchange to Access New Materials. *Nano Letters*, **18**, 1118-1123. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04659>
- [29] Zhang, X., Cao, W., Wang, W., *et al.* (2016) Efficient Light-Emitting Diodes Based on Green Perovskite Nanocrystals with Mixed-Metal Cations. *Nano Energy*, **30**, 511-516. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.039>

-
- [30] McClure, E.T., Ball, M.R., Windl, W., *et al.* (2016) Cs₂AgBiX₆ (X=Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chemistry of Materials*, **28**, 1348-1354.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>
- [31] Rajeev Kumar, N. and Radhakrishnan, R. (2018) Electronic, Optical and Mechanical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskites Using First-Principles Density Functional Theory. *Materials Letters*, **227**, 289-291.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.082>