

研究论文

阳离子协同取代策略助力锡基钙钛矿发光调控

陆洲^{1,2}, 朱嘉乐¹, 周鑫¹, 赵璐¹, 张素银¹, 冯旭辉³, 蔡培庆³, 魏钦华¹, 尹航^{1,4*}, 秦来顺¹

摘要 216 型金属卤化物钙钛矿(即 A_2BX_6)因其优异的环境友好性和光电性质,近年来受到广泛关注。然而,带隙宽、成本高、发光性能差等因素限制了此类材料在光电领域的进一步应用。为实现 216 型锡基钙钛矿光学性能的优化调控,协同取代 A 位和 B 位阳离子成为了一种有效的策略。采用低成本、高产率的溶液结晶法,在不同温度条件下成功合成了 Bi^{3+} 掺杂的 Cs_2SnCl_6 和 $(BTP)_2SnCl_6$ ($BTP^+=C_{25}H_{22}P^+$) 粉末晶体。综合结构与光学表征结果发现, $Cs_2SnCl_6: xBi^{3+}$ 与 $(BTP)_2SnCl_6: xBi^{3+}$ 均表现出明亮的蓝色自陷激子(STE)发光,在 Bi^{3+} 掺杂浓度变化下,两者均可实现对发光性能的有效调控;当 Bi^{3+} 掺杂浓度为 5% 时,STE 发光性能调节至最优。值得注意的是,由 BTP^+ 取代 Cs^+ 后,材料在 Stokes 位移、半峰宽、荧光衰减寿命和色度坐标等方面均表现出显著差异,这源于不同尺寸和功能的 A 位阳离子引起的晶格孤立性差异,进而影响了 A_2SnX_6 的激发态载流子动力学行为。基于上述差异,进一步制备了具有温度响应特性的双色荧光防伪印章,展现了该类材料在防伪识别等应用场景中具有潜力。

关键词 锡基卤化物钙钛矿;溶液结晶;阳离子协同取代; Bi^{3+} 掺杂;自陷激子发光

能源短缺、环境污染已成为世界关注的焦点,发展以低能耗、低排放为标志的低碳经济,寻找新能源材料,提高能量转化效率,实现可持续发展,正在成为世界各国的共同选择。2025 年是“十四五”规划的收官之年,开发环境友好、光电性质优异的 216 型金属卤化物钙钛矿(即 A_2BX_6)作为高效发光材料,是实现高质量发展的重要途径之一^[1-3]。然而, A_2BX_6 材料仍面临着本征发光效率低、带隙宽、合成成本高等瓶

颈,亟需通过 B 位离子掺杂、协同调控等合成策略优化手段加以突破^[4-6]。

针对 Sn 基 A_2BX_6 (即 A_2SnX_6)本征发光能力有限的问题,掺杂具有 ns^2 电子构型的 B 位离子(如 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Te^{4+})已被证实可有效激活宽带光致发光(PL),实现荧光增强^[7]。应用上述策略,Sn 基 A_2BX_6 (即 A_2SnX_6)发光材料表现出极佳的应用潜力。例如, Tan 等^[8]通过水热法向 Cs_2SnCl_6 掺杂系列浓度的 Bi^{3+} ,实现高达 78.9% 的光致发光量子产率(PLQY)。另外, A 位有机阳离子亦可调节 A_2SnX_6 的晶体结构和发光特性,为调控 A_2SnX_6 发光行为提供了新的设计空间:其尺寸与功能特性可显著影响激发态载流子的行为,进而调控自陷激子(STE)发射过程^[9-12]。Zhao 等^[13]引入具有较大空间位阻的有机阳离子—苄基三苯基磷

1. 中国计量大学材料与化学学院, 杭州 310018

2. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014

3. 中国计量大学光学与电子科技学院, 杭州 310018

4. 隆德大学化学物理系, 隆德 22100

收稿日期: 2025-05-19; 修回日期: 2025-06-27

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(12505355); 国家重点研发计划“稀土新材料”重点专项(2022YFB3503600); 浙江省自然科学基金重点项目(LZ23E020001); 浙江省自然科学基金探索项目(LQ23A050004); 第八届中国科协青年人才托举工程项目(2022QNRC001)

作者简介: 陆洲, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿发光材料, 电子信箱: 2100501417@cjl.edu.cn; 尹航(通信作者), 特聘副教授, 研究方向为金属卤化物闪烁晶体的载流子动力学, 电子信箱: yinhang@cjl.edu.cn

引用格式: 陆洲, 朱嘉乐, 周鑫, 等. 阳离子协同取代策略助力锡基钙钛矿发光调控[J]. 科技导报, 2025, 43(19): 95-105; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2025.05.00110

鎢($\text{BTP}^+=\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}^+$)作为 A 位阳离子,显著增强了 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体的孤立性,使其在高压下发生不可逆的非晶化转变,并提高了结构的相变势垒,成功激活了 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 的 STE 发光,为利用环境因素(如压力、温度等)优化 A_2SnX_6 的光电性能提供了新思路。上述研究聚焦于单一的 A 位或 B 位取代,而两者的协同取代更具调控发光行为的潜力。例如, Jing^[14]和 Zhang 等^[15]采用水热法成功合成 $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}^{3+}$, 相比于 Jing 等合成的 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Sb}^{3+}$, 其 PL 峰值从 490、615 nm 分别红移至 500、660 nm; Chen 等^[16]和 Zhang 等^[17]合成的 $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N})_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$ 相比于 Zhang 等合成的 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:\text{Te}^{4+}$, 其 PL 峰值也表现出从 565 nm 红移至 597 nm 的变化。

基于此,本研究采用低成本、高产率的溶液结晶法,在不同的反应温度条件下分别合成 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 系列晶体,实现了 A_2SnCl_6 ($\text{A}=\text{Cs}^+$, BTP^+) 体系中不同浓度 Bi^{3+} 与不同类型 A 位阳离子的协同取代。一方面, Bi^{3+} 掺杂激活 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 明亮的 STE 发射;另一方面,通过协同调控 A 位阳离子的尺寸和功能,实现了对 Stokes 位移、半峰宽(FWHM)、PL 寿命、国际照明委员会(CIE)色坐标等光学性质的优化调节,进而改变了激发态载流子的迁移行为。利用 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 与 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 在发光特性上的显著差异,设计出一种具有温度响应特性的双色荧光防伪印章,展示了 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 材料在信息防伪等应用领域的潜力。

1 材料及方法

1.1 实验材料

实验试剂包括:氯化铯(CsCl , 纯度为 99.99%)、五水合四氯化锡($\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 纯度为 99.99%)、苜基三苯基氯化磷(BTPCl , 纯度为 99%)、氯化铋(BiCl_3 , 纯度为 99.99%)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯)、盐酸(HCl , 纯度为 36.0%~38.0%)。

1.2 制备方法

在氮气手套箱中称取 3.6 mmol 的 ACl ($\text{A}=\text{Cs}^+$, BTP^+) 置于 1 号样品瓶,加入 5 mL 无水乙醇和 2 mL 1.2 mol/L 稀盐酸搅拌至完全溶解。如图 1(a)所示,称取 $(2-2x)$ mmol $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $2x$ mmol BiCl_3 置于

2 号样品瓶 ($x=0$ 、1%、5%、10%、15%、20%),加入 5 mL 的无水乙醇搅拌至完全溶解,所得前驱体溶液中金属离子总浓度为 4 mol。将 1 号样品瓶中的前驱体溶液缓慢滴入 2 号样品瓶中,反应 30 s 后获得白色沉淀。将产物在 10000 r/min 的转速下离心 8 min,收集沉淀并烘干。研磨后得到粉末晶体 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 。

1.3 表征方法

由 X 射线衍射仪在 Cu 的 K_α 射线 ($\lambda=0.154$ nm) 下获得粉末样品的 X 射线衍射(XRD)数据,分析 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 样品的晶体结构。XRD 的采集范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 采集步进为 0.02° 。X 射线光电子能谱(XPS)用于分析 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的元素组成,测试仪器型号为 Thermo Fisher Nexsa。通过型号为 ZEISS 300 的扫描电子显微镜(SEM)摄取样品的微观形貌像。最后,采用某公司生产的 FLS1000 荧光光谱仪记录样品的光致发光激发(PLE)、PL、变温荧光和时间分辨光致发光(TRPL)光谱。

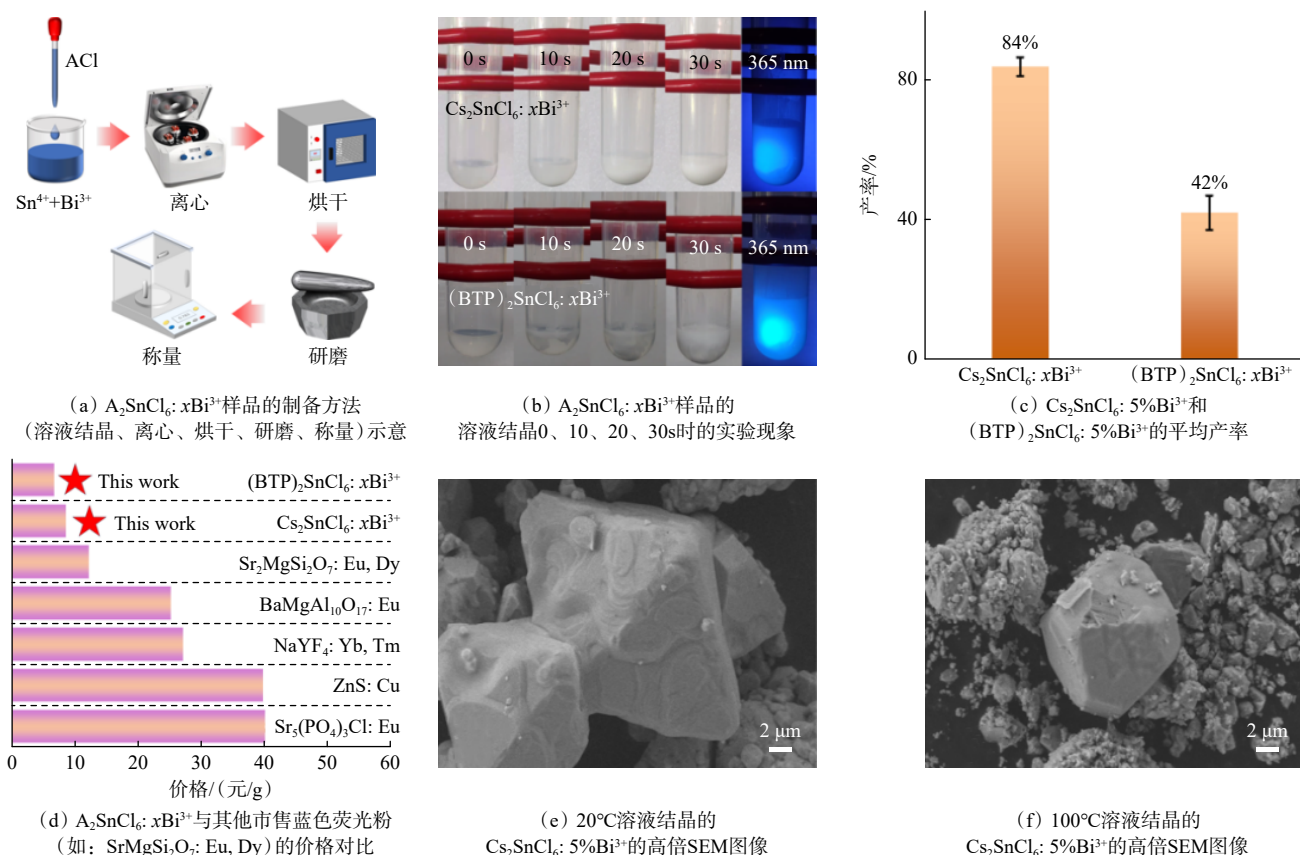
1.4 计算方法

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的 DS-PAW 软件包开展第一性原理计算。结构优化时,采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函处理交换相关项。平面波截至能量设为 500 eV,电子波函数的能量和原子间作用力的收敛标准分别设为 1×10^{-5} eV 和 0.001 eV/nm^[18-21]。

2 结果与讨论

2.1 经济高效的溶液结晶工艺

目前的研究中关于 Cs_2SnCl_6 的生长合成主要采用水热法。然而,该方法需要在高温、高压的条件下进行,存在反应条件难以精确控制、设备要求较高等问题,限制了其规模化应用。因此,本研究采用一种低成本、高产率的溶液结晶法合成了 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 。图 1(a)和(b)分别展示在 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 BiCl_3 的混合溶液中滴加 ACl ($\text{A}=\text{Cs}^+$, BTP^+) 后的化学反应过程,以及反应进行 10、20、30 s 后溶液的变化情况,可以观察到反应迅速生成沉淀,并在 365 nm 紫外光照射下分别发出深蓝色和天蓝色荧光,表明 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 能在短时间内快速结晶成型。图 1(c)表明,通过溶液结晶法制备 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 的平

图1 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的合成优化工艺与晶体形貌

均合成产率分别达到了 84% 和 42%, 显示出良好的规模化生产潜力。进一步估算, $Cs_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 、 $(BTP)_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的制备成本分别约为 8.4、6.5 元/g, 显著低于市售蓝色荧光粉的价格(图 1(d)), 展现出优越的经济性与应用前景。

优化微观形貌是提高卤化物钙钛矿光电性能的有效策略^[22]。形貌与尺寸受到前驱体浓度、反应温度和反应时间等多种因素的协同调控^[23-24]。其中, 反应温度直接影响晶体的形核与生长过程, 是调控微观形貌的关键参数^[25-26]。为比较不同温度对 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 晶体生长行为及发光性能的影响, 以 $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 为例, 分别在 20、40、60、80、100°C 下进行溶液结晶实验, 以优化其结晶工艺。在不同温度下制备的 $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 除晶粒尺寸存在差异外, 其他形貌特征基本保持一致。图 1(e)展示了在 20°C 生长的 $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 的 SEM 图像, 其晶粒较大(约为 32.50 μm)、表面平整, 结晶质量较好。相较之下, 100°C 生长的 $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 晶粒尺寸显著减小, 如图 1(f)所示, 约为 14.79 μm 。综上所述, 为获得更优

异的微观结构和结晶质量, 后续样品均在 20°C 的温和条件下进行溶液结晶。

2.2 晶体结构与电子结构表征

为验证 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的成功合成, 通过 XRD 对其晶体结构进行分析。如图 2(a)所示, $Cs_2SnCl_6:xBi^{3+}$ ($x=0, 5\%$) 的 XRD 图谱与标准衍射卡片(PDF 编号为 07-0197)的衍射峰一致, 各衍射峰的峰形尖锐且无明显杂质峰, 表明 Bi^{3+} 的掺杂未引入杂相, 样品保持为高结晶度的单一相^[27]。因 Bi^{3+} 的半径(0.10 nm)大于 Sn^{4+} (0.07 nm), Bi^{3+} 掺杂导致 $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ (220) 晶面对应的衍射峰(24.4°)出现了轻微低角偏移, 反映出晶格常数的膨胀^[24]。与此相对应, $(BTP)_2SnCl_6:xBi^{3+}$ ($x=0, 5\%$) 的 XRD 图谱如图 2(b)所示。 $(BTP)_2SnCl_6$ 的多重衍射峰可能是因为软晶格在结晶过程中容易产生堆垛缺陷, 故衍生出次级衍射峰。相较于图 2(a), $(BTP)_2SnCl_6$ 与 $(BTP)_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 的 XRD 衍射峰未发生明显移动, 推测其原因在于 Cs^+ 半径(0.17 nm)远小于体积庞大的 BTP^+ (尺寸超过 0.83 nm), 结构参数的影响被 BTP^+ 的位阻效应所掩盖^[28-30]。 $(BTP)_2SnCl_6$

的软晶格特性可进一步由第一性原理计算验证。如图 2(c)和(d)所示, Cs_2SnCl_6 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 的晶体结构分别属于 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 和 $\text{P2}_1/\text{c}$ 空间群, 其中孤立 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体与空位交替排列成零维空位有序结构^[31-32]。

结构优化计算表明, Cs_2SnCl_6 中 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体间距为 0.73 nm, 而在 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 中该间距最大可达 1.59 nm(图 2(e)), 表明其晶格膨胀显著, 结构刚性明显降低。

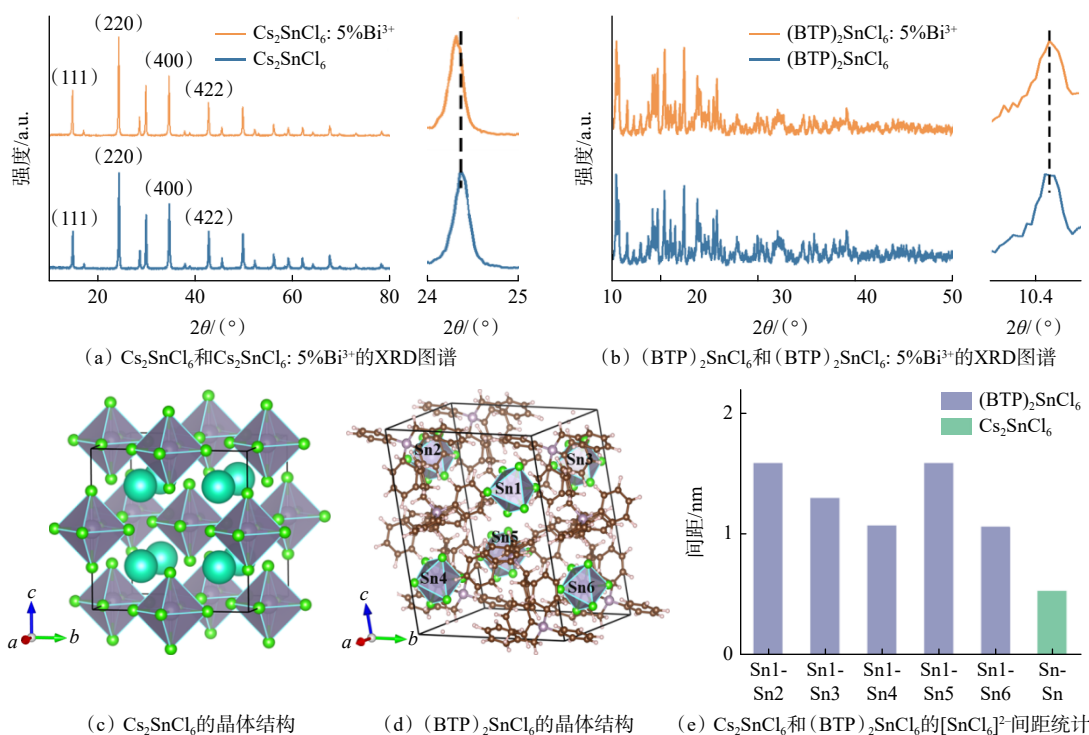
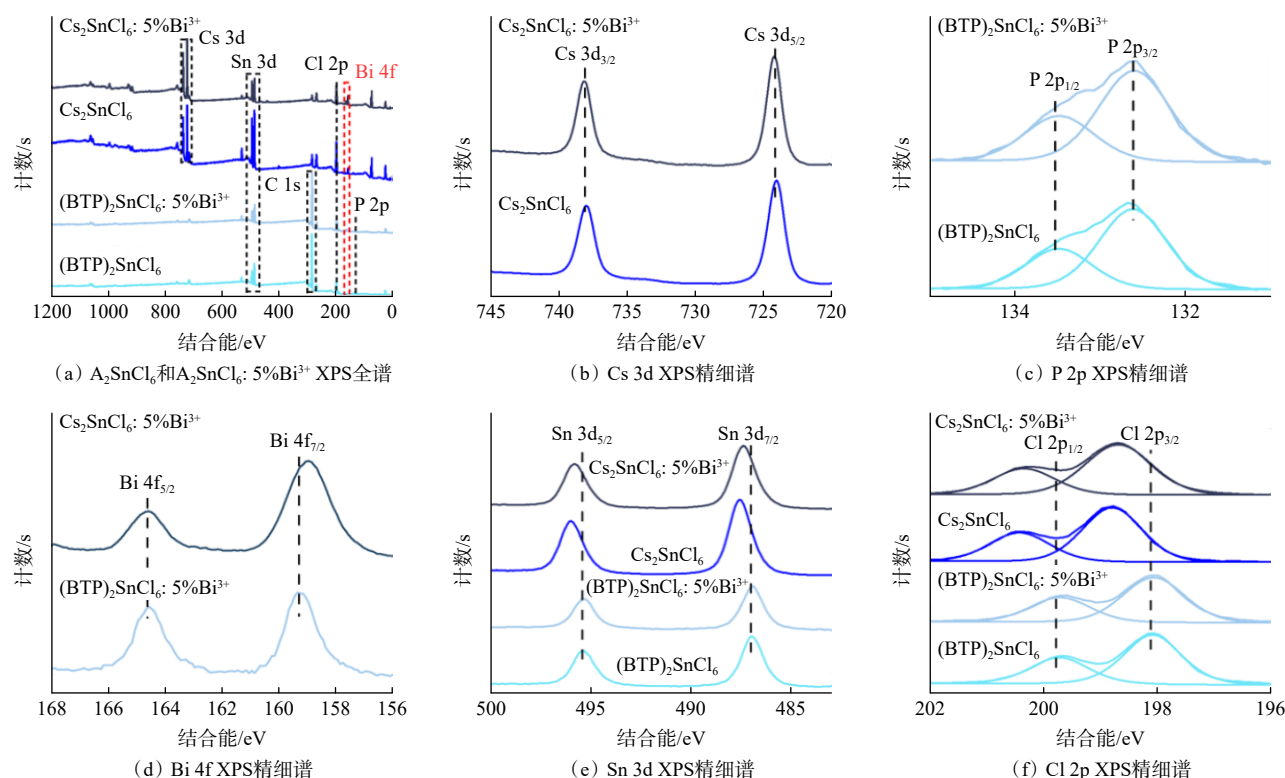


图 2 $\text{A}_2\text{SnCl}_6 \cdot x\text{Bi}^{3+}$ 的晶相结构及几何结构表征

尽管 XRD 结果初步证实了 $\text{A}_2\text{SnCl}_6 \cdot x\text{Bi}^{3+}$ 样品的成功合成, 但是 Bi^{3+} 掺杂对材料表面电子结构的影响仍需进一步探究。如图 3(a)所示, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6: 5\%\text{Bi}^{3+}$ 的 XPS 全谱中出现了 Cs 3d、Sn 3d、Cl 2p、Bi 4f 的特征峰, 而 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6: 5\%\text{Bi}^{3+}$ 的 XPS 全谱中则出现了 P 2p、Sn 3d、Cl 2p、Bi 4f 的特征峰, 这些结果表明 2 种样品中均包含所有预期元素, 验证了材料的组成。其中, Bi^{3+} 信号较弱可归因于其较低的掺杂浓度。元素定量分析显示, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6: 5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品表面 Cs 与 (Bi+Sn) 的摩尔比为 15.57:(1.50+6.77), 而 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6: 5\%\text{Bi}^{3+}$ 样品表面 P 与 (Bi+Sn) 的比例为 3.73:(0.16+1.55), 整体上与理论值 2:1 基本一致。如图 3(b)和(c)所示, 位于 737.98 和 724.18 eV 的信号分别归属于 Cs 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$, 而位于 133.49 和 132.61 eV 的信号分别归属于 P 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 。XPS 精细谱进一步验证了 Bi^{3+} 的成功掺杂。如图 3(d)所示, Bi 4f 的 2 个特征峰分别位于 164.6 eV($4f_{5/2}$)和

159.2 eV($4f_{7/2}$), 符合 Bi^{3+} 的化学状态特征。如图 3(e)所示, 在所有样品中均观测到了 Sn^{4+} 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 信号, 表明结晶过程中 Sn^{4+} 保持稳定的化学价态, 没有发生氧化还原反应。Sn 3d 结合能的移动尤其值得关注。一方面, Bi^{3+} 掺杂引起 Sn 3d 的峰向低结合能方向的轻微位移, 可能是由于 Bi^{3+} 和 Cl 间较弱的相互作用诱导了 Sn^{4+} 和 Cl 周围的局部电子密度重排, 加剧了 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 的孤立化和 Sn^{4+} 电子云的局域性, 从而降低了 Sn 3d 轨道的结合能。另一方面, A 位阳离子由 Cs^+ 替代为 BTP^+ 后, Sn 3d 结合能同样轻微下降, 原因可能为: BTP^+ 为体积较大、电子云易变形的软酸, 与作为硬碱的 Cl 间相互作用较弱, 最终令 Sn^{4+} 电荷密度增加, Bi^{3+} 的电荷密度降低, 从而加剧了 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 的结构孤立化和 Sn^{4+} 电荷局域化。此规律亦可在如图 3(f)所示 Cl 的信号中得到验证, Cl 2p 能级可以拟合为位于 199.7、198.1 eV 处的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 双峰, 其化学位移规律与 Sn 3d 保持一致, 进一步佐证了电子结构的

图3 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的表面化学组成与电子结构分析

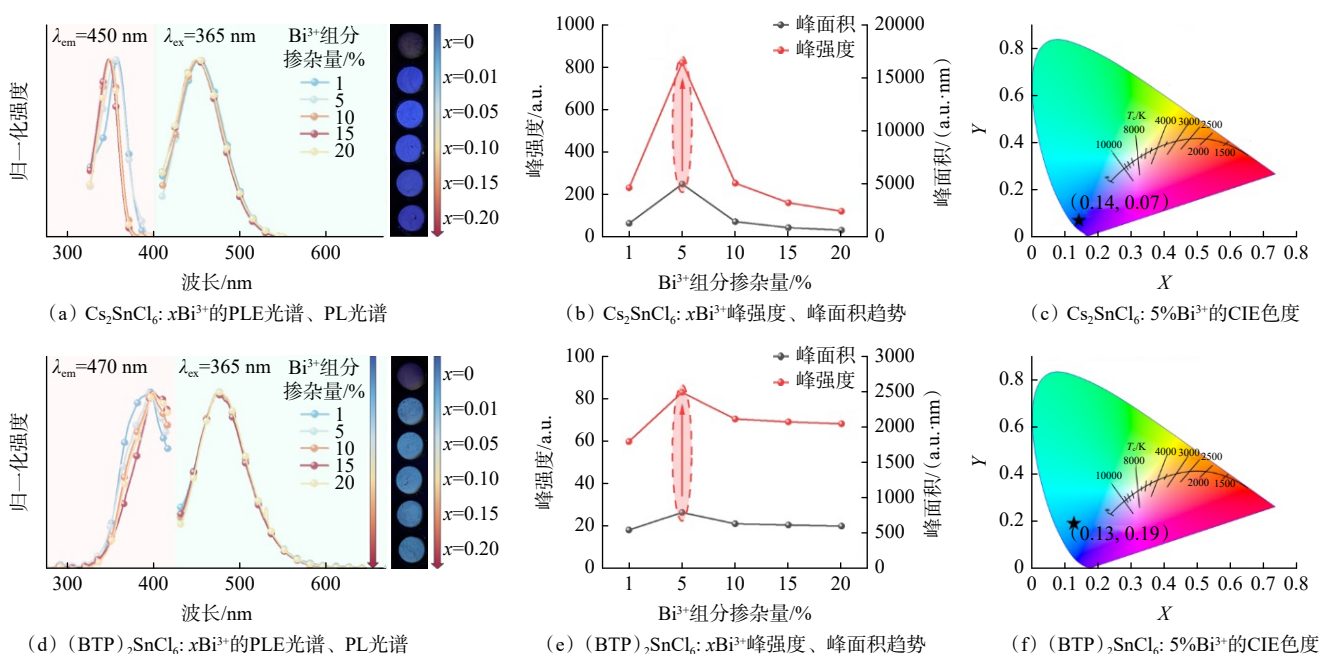
变化。类似的结构调控亦会引起材料发光特性的改变,例如, Song 等^[33]用大尺寸的 $C_6H_{16}N_2^+$ 替代 Cs^+ 后, $[SnCl_6]^{2-}$ 的空间间隔就由 0.73 nm 增大至 0.78 nm, 使其在 450 K 下仍能够维持较强的 STE 发射。根据 XPS 的化学位移规律, 推测 A 位和 B 位阳离子的协同取代改变了材料中的电子云分布, 进而影响了 STE 发光峰位、PL 寿命等发光特性。其中, BTP⁺ 有效增强了 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的软晶格特性, 对体系电子结构和化学位移的调控作用远大于单独的 Bi^{3+} 掺杂, 展现出协同取代策略在调控材料光电性能方面的重要潜力。

2.3 发光特性与发光机理

通过 SEM、XRD 与 XPS 等结构表征, 系统地揭示了 $A_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的微观形貌、晶体结构以及电子结构特征。为进一步探讨其结构调控对发光行为的影响, 开展了包括 PL、PLE、变温荧光及 TRPL 在内的一系列光学表征, 以深入阐明其发光机制与载流子动力学特征。如图 4(a) 所示, $Cs_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 在 300~400 nm 范围出现明显的 PLE 峰, 归因于 Bi^{3+} 的 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁^[34]。在 365 nm 的激发下, 纯 Cs_2SnCl_6 几乎不发光, 而掺杂 Bi^{3+} 后的一系列 $Cs_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 在 451 nm

处展现出明亮的宽带发光, FWHM 为 61 nm, 呈现出典型的 STE 发光特征^[33]。如图 4(b) 所示, $Cs_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 的荧光发射强度最强、PL 峰面积最大, 表明该掺杂浓度下 STE 发光性能最优。其对应 CIE 色坐标为 (0.14, 0.07), 位于蓝光区(图 4(c)); 当 BTP⁺ 作为 A 位阳离子替代 Cs^+ 后, 如图 4(d) 所示, 一系列 $(BTP)_2SnCl_6:xBi^{3+}$ 的 PLE 峰位置从之前的 346 nm 移动到 390 nm, PL 峰位置由 451 nm 移动到 475 nm, FWHM 由 61 nm 增大至 69 nm, Stokes 位移也由 97 nm 减小至 79 nm。其中, $(BTP)_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 呈现最强的发射强度与最大的峰面积(图 4(e)), 其 CIE 色坐标移动到 (0.13, 0.19) 的天蓝色位置(图 4(f))。上述这些变化说明 A 位有机阳离子的引入增强了软晶格特性, 削弱了 STE 的束缚势阱和激发态局域畸变, 从而对激发态载流子的运动、耦合与辐射复合行为产生显著影响。

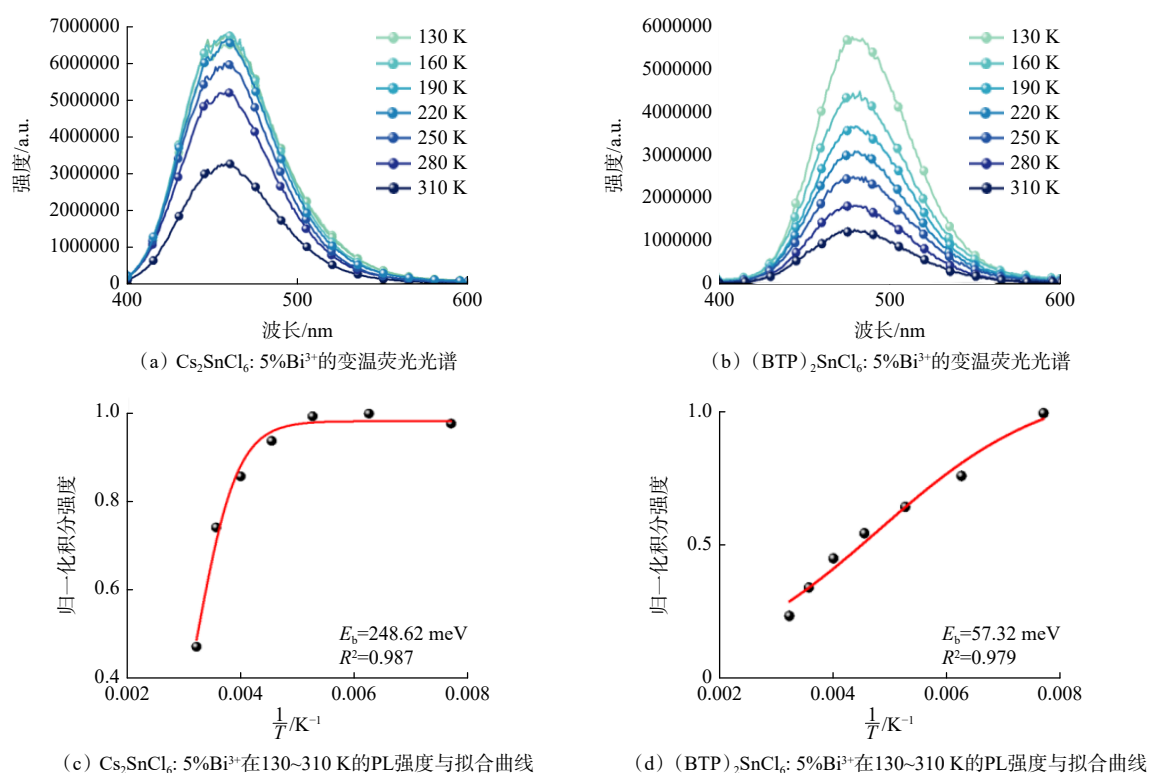
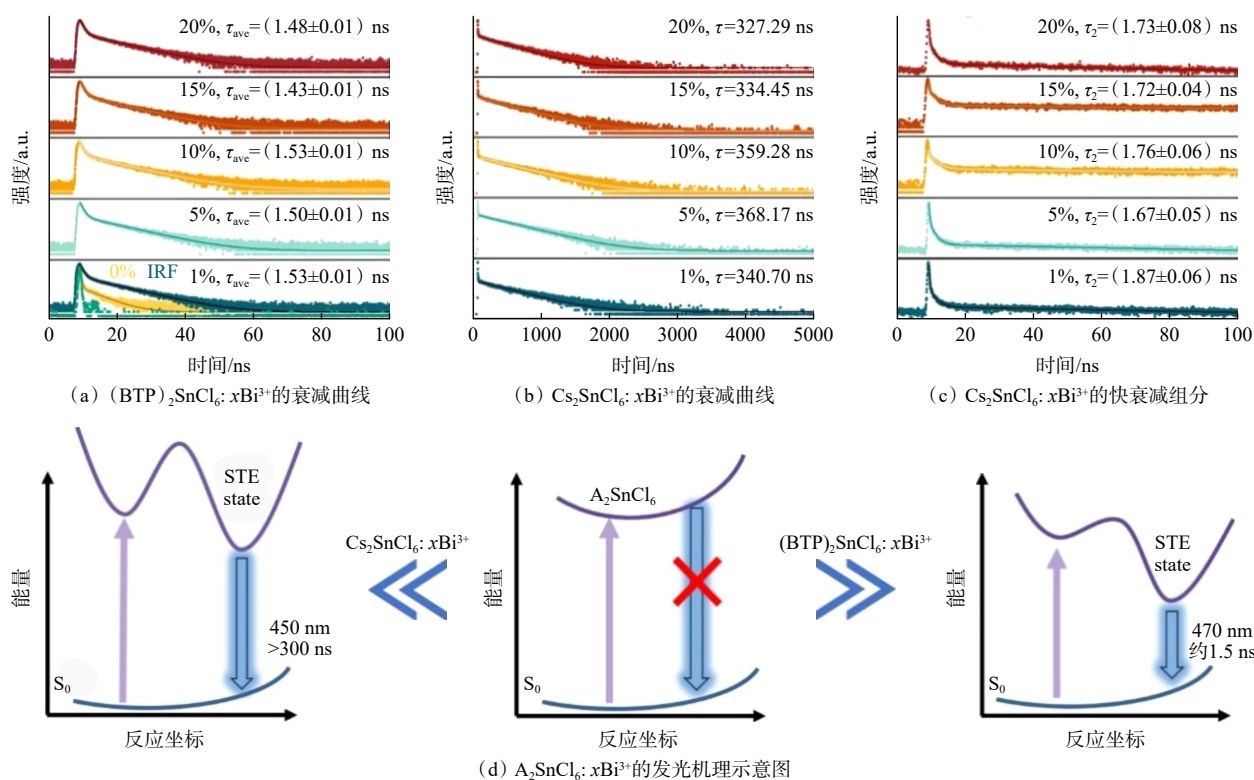
虽然较大的 FWHM 和 Stokes 位移是 STE 发射的典型特征, 但缺陷态发光或 Bi^{3+} 的 f-f 跃迁等其他可能的机制未被排除, 故体系中 STE 是否为主要发光路径仍需进一步验证。为此, 在 130~310 K 的温度范围内补充了对 $A_2SnCl_6:5\%Bi^{3+}$ 样品的变温荧光测

图4 A_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 的荧光性能对比

试。图5(a)和(b)分别展示了 Cs_2SnCl_6 :5% Bi^{3+} 与 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$:5% Bi^{3+} 的变温荧光光谱。随着温度由130 K提高至310 K, 尽管PL峰形未发生明显变化, 但由于温度升高激活非辐射复合过程, Cs_2SnCl_6 :5% Bi^{3+} 与 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$:5% Bi^{3+} 的PL强度最终都显著下降。PL强度与温度的关系可用 $I(T) = I_0 / [1 + \exp(-E_b / T k_b)]$ 拟合。其中, I_0 为 $T = 0 \text{ K}$ 时的PL强度, E_b 为激子结合能, k_b 为玻尔兹曼常数。如图5(c)和(d)所示, Cs_2SnCl_6 :5% Bi^{3+} 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$:5% Bi^{3+} 的激子结合能分别为248.62 meV和57.32 meV。上述结果表明, Cs_2SnCl_6 :5% Bi^{3+} 与 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$:5% Bi^{3+} 在变温条件下的发光行为均符合STE发射的特征, 而相比之下, 后者具有更浅的STE束缚势阱, 更有利于束缚激子的辐射复合过程。

为了进一步探讨STE态的发光跃迁机制, 对 A_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 样品进行了TRPL表征。图6(a)和(b)分别展示了 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 和 Cs_2SnCl_6 在 Bi^{3+} 掺杂前后的荧光衰减曲线。尽管 Bi^{3+} 掺杂均导致衰减寿命延长, 但是两者表现出显著不同的动力学行为: $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$: $x\text{Bi}^{3+}$ 的衰减寿命均保持在1.5 ns左右, 而 Cs_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 的衰减寿命则显著延长至百纳秒量级。结合已有文献报道, 可以明确两者发光均源于激活的STE态辐射复合^[8-13]。但是, 两者寿命相差近百倍, 表明 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$: $x\text{Bi}^{3+}$ 与 Cs_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 体系的

STE形成与复合过程具有本征差异: 当 Cs^+ 被 BTP^+ 取代后, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体晶格松弛, 柔性增强, 局域畸变程度减弱, 导致STE态的束缚势阱深度变浅, 缩短荧光寿命。上述观点得到了多项实验表征结果的佐证: 首先, Cs^+ 和 BTP^+ 之间存在显著的尺寸差异, 前者的离子半径约为0.17 nm, 而后者离子尺寸超过0.83 nm, 这种体积差异促使 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 的晶格结构更易发生松弛; 其次, Bi^{3+} 掺杂前后, $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 的XRD和XPS的表征结果几乎未显示出明显变化, 说明掺杂未显著扰动其局部晶体结构, 反映出 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ 的软晶格特性; 此外, 相较于 Cs_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$, $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$: $x\text{Bi}^{3+}$ 的PL光谱峰位红移, FWHM增大, Stokes位移与 E_b 显著减小, 进一步说明其STE的束缚势阱变浅, 激发态局域畸变减弱, 寿命变短。除了源于STE发射的慢衰减组分, Cs_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 在0~100 ns范围内还显示出快衰减组分。其衰减曲线可通过三指数函数拟合, 即 $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$ 。其中, $I(t)$ 为 t 时刻的荧光强度, τ_1 、 τ_2 、 τ_3 分别为3个不同的衰减寿命, A_1 、 A_2 、 A_3 为各指数项对应的振幅。如图6(c)所示, $\tau_2 \approx 1.7 \text{ ns}$, $\tau_3 > 100 \text{ ns}$, 快衰减组分的 τ_2 可能源于自由激子复合^[15]。图6(d)概括了 A_2SnCl_6 : $x\text{Bi}^{3+}$ 的发光机制: Bi^{3+} 诱导局部晶格畸变, 激活STE态为亮态, 从而通过辐射复合过程产生宽带发射。此外, 由于A位阳离子的协同取代作用, 不同的A位阳离子

图 5 $\text{A}_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ 的温度依赖特性图 6 $\text{A}_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ 的 PL 衰减曲线及发光机理

改变了激发态势能面深度,影响了载流子运动和复合行为,实现了对发光强度、色度及衰减时间等光学性能的有效调控。

利用 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 在 STE 发光特性的差异,可设计具备温度响应能力的双色荧光防伪图案。如图 7(a)和(b)所示,雪花图案的上、下 2 部分因分别填充了 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$,在日光下该图案不显色,但在 365 nm 紫外激发下,呈现出各自特有的深蓝色和天蓝色发光,与图 4(c)和(f)中的 CIE 色度图结果一致。更值得关注的是,该防伪体系还展现出优异的温度响应特性。图 7(c)和(d)展示了对 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 粉末分别进行一次热循环处理(升

温至 120°C 后自然冷却至室温)后的发光响应变化。两者的发光强度均随着温度升高而出现不同程度的热猝灭,这一现象与图 5 中所展示的非辐射复合增强趋势相吻合。热循环一次后, $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 的发射未发生明显改变,而 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 的 PL 峰从原本的 451 nm 红移至 486 nm(图 7(e))。这一红移现象可能源于热退火过程中形成的 Cl 空位,削弱了 $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 内的发光中心 $[\text{Bi}_{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}]$ ^[35]。此外,在去离子水中浸泡 60 d 后, $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6:5\%\text{Bi}^{3+}$ 粉末的 PL 强度分别保持原有强度的 68% 与 39%,表明样品具有较好的水稳定性和发光稳定性。上述应用证明,基于 A 位阳离子的协同取代策略,不仅实现了对 STE 发光特性的调控,还赋予材料

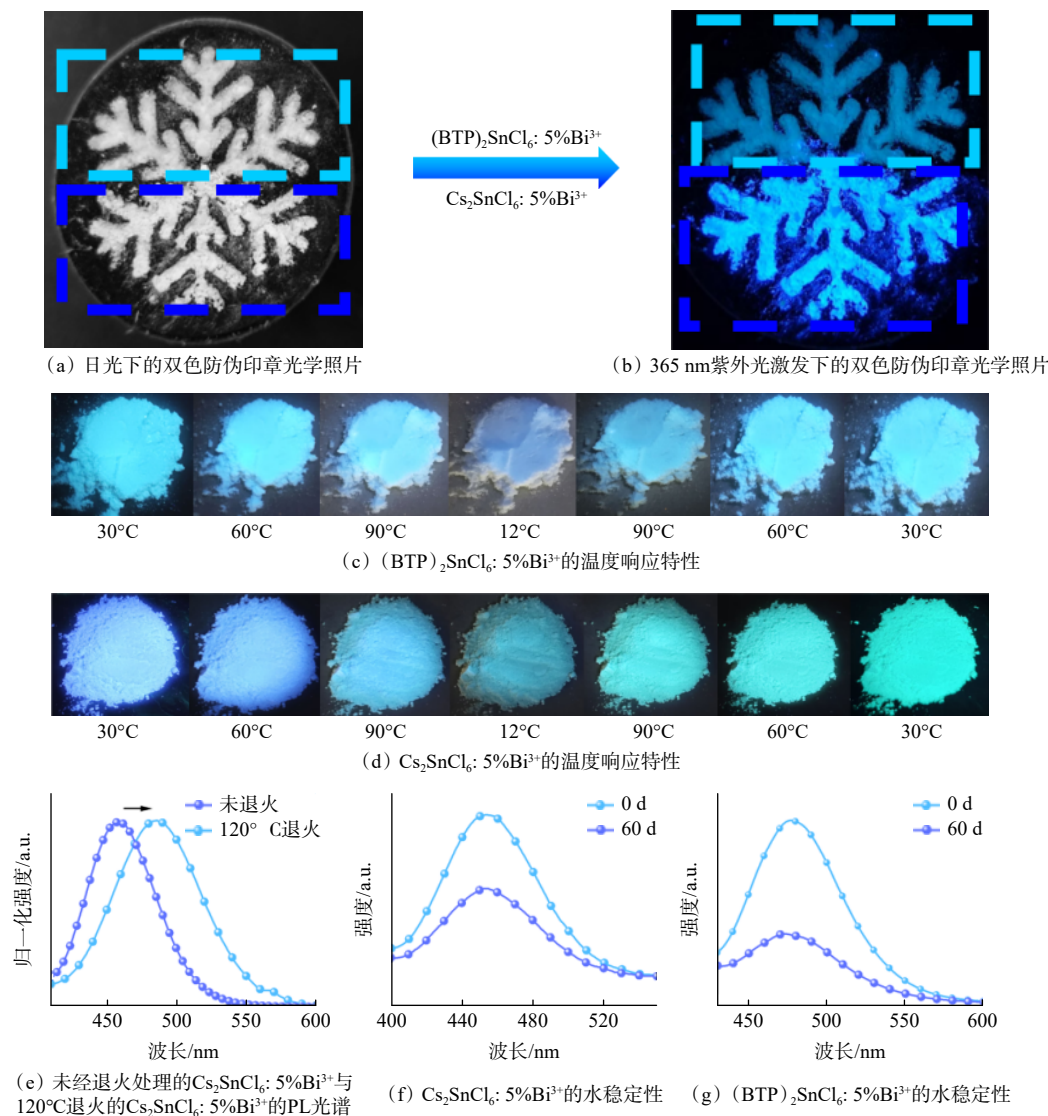


图 7 $\text{A}_2\text{SnCl}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的荧光防伪应用及稳定性评估

优异的温度响应行为与结构稳定性, 展示出其在防伪标识与信息加密等实际应用场景中的广阔前景。

3 结论

1) 结构表征(SEM、XRD、XPS)表明了 Bi^{3+} 掺杂与 Cs^+/BTP^+ 协同取代的策略能够有效调控结构孤立性和 Sn^{4+} 电荷局域化, 从而显著影响 $\text{A}_2\text{SnCl}_6 \cdot x\text{Bi}^{3+}$ 晶体结构和载流子传输行为与发光特性之间的构效关系。

2) 光学表征(PL、PLE、变温荧光、TRPL)进一步印证了不同尺寸和功能的 A 位阳离子可调控 STE 的束缚势阱和激发态局域畸变, 实现对 A_2SnCl_6 体系的发光强度、色度、衰减时间及温度响应等光学特性的调节。

3) 基于阳离子协同取代策略调控下的载流子运动和复合行为, 结合其光学特性和温度响应的关系, 在 Bi^{3+} 浓度为 5% 的最佳掺杂比例下, 设计出具有温度响应特性的双色荧光防伪图案, 展现出该类材料在防伪识别等应用场景中的潜力。

4) 本研究实现了对蓝光范围内 STE 发光特性的有效调控, 为理解 A_2SnCl_6 体系中阳离子协同取代的发光机制提供了实验依据。但要实现更广泛波段范围内的发光行为调控, 仍需进一步筛选更具尺寸和功能差异的有机阳离子。

参考文献(References)

- [1] Ahmed S, Gondal M, Alzahrani A, et al. Recent trends and challenges in lead-free perovskite solar cells: A critical review[J]. *Applied Energy Materials*, 2024, 7(4): 1382–1397.
- [2] 余毅, 安治东, 蔡晓艺, 等. 锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用[J]. *物理学报*, 2021, 70: 048503–048501.
- [3] Yin H, Zhou X, Song B, et al. The scintillating dynamics of self-trapped exciton endowed/unendowed by thermally activated delayed fluorescence[J]. *Laser Photonics Reviews*, 2025, 19(6): 2401508.
- [4] Le A T, Dinh T B, Do T a T, et al. Lattice dynamics of double perovskite Cs_2SnCl_6 from first principles and experimental studies[J]. *Materials Letters*, 2022, 309: 131386.
- [5] Sun S, Lu M, Gao X, et al. 0D perovskites: Unique properties, synthesis, and their applications[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(24): 2102689.
- [6] Yin H, Chen J, Guan P, et al. Controlling photoluminescence and photocatalysis activities in lead-free $\text{Cs}_2\text{Pt}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_6$ perovskites via ion substitution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(42): 22693–22699.
- [7] Gong S F, Wu R R, Yang S, et al. Tuning the luminous properties and optical thermometry of Cs_2SnCl_6 phosphor microcrystals via Bi and Sb codoping[J]. *Photonics Research*, 2021, 9(11): 2182–2189.
- [8] Tan Z F, Li J H, Zhang C, et al. Highly efficient blue-emitting Bi-doped Cs_2SnCl_6 perovskite variant: Photoluminescence induced by impurity doping[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(29): 1801131.
- [9] Xue J J, Wang R, Chen X H, et al. Reconfiguring the band-edge states of photovoltaic perovskites by conjugated organic cations[J]. *Science*, 2021, 371(6529): 636.
- [10] Huang H, Yang Y, Qiao S, et al. Accommodative organoammonium cations in A-sites of Sb-In halide perovskite derivatives for tailoring broadband photoluminescence with X-ray scintillation and white-light emission[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(8): 2309112.
- [11] Maughan A E, Ganose A M, Candia A M, et al. Anharmonicity and octahedral tilting in hybrid vacancy-ordered double perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(2): 472–483.
- [12] Lin Y, Zhong Y, Lin Y, et al. White light emission in 0D halide perovskite $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals through variation of doping ns^2 ions[J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2024, 17(1): 6.
- [13] Zhao W Y, Xiao G J, Qiu S, et al. Pressure-induced emission luminogens enable optical logic gates toward lighting, scintillators, and anti-counterfeiting[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2025, 137(23): e202504913.
- [14] Jing Y, Liu Y, Zhao J, et al. Sb^{3+} doping-induced triplet self-trapped excitons emission in lead-free Cs_2SnCl_6 nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(23): 7439–7444.
- [15] Zhang G, Dang P, Xiao H, et al. Antimony - doped lead-free zero-dimensional Tin (IV)-based organic-inorganic metal halide hybrids with high photoluminescence quantum yield and remarkable stability[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(24): 2101637.

- [16] Chen C, Yu H, Qi H, et al. Self-trapped exciton luminescence of tellurium doped zero-dimensional tetraethyl tin chloride for optical thermometry[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(12): 6408–6415.
- [17] Zhang W, Zheng W, Li L, et al. Dual-band-tunable white-light emission from $\text{Bi}^{3+}/\text{Te}^{4+}$ emitters in perovskite-derivative Cs_2SnCl_6 microcrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 134(9): e202116085.
- [18] Rêgo C R, Oliveira L N, Tereshchuk P, et al. Comparative study of van der Waals corrections to the bulk properties of graphite[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(41): 415502.
- [19] Chen M, Weinert M. Layer k-projection and unfolding electronic bands at interfaces[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(24): 245421.
- [20] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology[J]. *Physical Review B-Condensed Matter Materials Physics*, 2006, 73(4): 045112.
- [21] Mathew K, Sundararaman R, Letchworth-Weaver K, et al. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(8): 084106.
- [22] Ummadisingu A, Steier L, Seo J Y, et al. The effect of illumination on the formation of metal halide perovskite films[J]. *Nature*, 2017, 545(7653): 208.
- [23] Lee D, Kim M, Woo H-Y, et al. Heating-up synthesis of cesium bismuth bromide perovskite nanocrystals with tailored composition, morphology, and optical properties[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(12): 7126–7133.
- [24] Yao Y, Zhang S-W, Liu Z, et al. Air stable and highly efficient Bi^{3+} -doped Cs_2SnCl_6 for blue light-emitting diodes[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(42): 26415–26420.
- [25] Zhu L, Shi J, Lü S, et al. Temperature-assisted controlling morphology and charge transport property for highly efficient perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 540–548.
- [26] Hu Z, Liu Z, Zhan Z, et al. Advances in metal halide perovskite lasers: Synthetic strategies, morphology control, and lasing emission[J]. *Advanced Photonics*, 2021, 3(3): 44–66.
- [27] 杨江浩, 黄欣帅, 蓝陈慧, 等. $\text{Cs}_4\text{EuI}_6:\text{Sm}$ 近红外闪烁晶体的生长及发光性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2024(53): 627–633.
- [28] Umedov S T, Khadka D B, Yanagida M, et al. A-site tailoring in the vacancy-ordered double perovskite semiconductor Cs_2SnI_6 for photovoltaic application[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111180.
- [29] Xu Y, Li Z, Peng G, et al. Organic cation design of manganese halide hybrids glass toward low-temperature integrated efficient, scaling, and reproducible X-ray detector[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(13): 2300216.
- [30] Wang S, Chen H, Xu Y, et al. Organic cation modulation in manganese halides to optimize crystallization process and X-ray response toward large-area scintillator screen[J]. *Small*, 2024, 20(44): 2403234.
- [31] Sun J Y, Fu H Y, Jing H T, et al. Synergistic integration of halide perovskite and rare-earth ions toward photonics[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(12): 2417397.
- [32] Tang X B, Wen X Y, Yang F Q. Ultra-stable blue-emitting lead-free double perovskite Cs_2SnCl_6 nanocrystals enabled by an aqueous synthesis on a microfluidic platform[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(47): 17641–17653.
- [33] Song G, Li M, Yang Y, et al. Lead-free tin(IV)-based organic-inorganic metal halide hybrids with excellent stability and blue-broadband emission[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(5): 1808–1813.
- [34] Chang J L, Xu S, Liu A L, et al. White light emission in $\text{Bi}^{3+}/\text{Te}^{4+}$ co-doped Cs_2SnCl_6 for adjustable daily lighting and visible light communication[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(1): e20159.
- [35] Yan A, Li K, Zhou Y, et al. Tuning the optical properties of Cs_2SnCl_6 : Bi and Cs_2SnCl_6 : Sb lead-free perovskites via post-annealing for white LEDs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153528.

Cation synergistic substitution strategy for luminescence modulation in tin-based halide perovskites

LU Zhou^{1,2}, ZHU Jiale¹, ZHOU Xin¹, ZHAO Lu¹, ZHANG Suyin¹, FENG Xuhui³, CAI Peiqing³, WEI Qinhua¹, YIN Hang^{1,4*}, QIN Laishun¹

1. College of Material and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

2. College of Material Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

3. College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

4. Division of Chemical Physics, Lund University, Lund 22100, Sweden

Abstract 216-type metal halide perovskites (A_2BX_6) have garnered significant attention in recent years due to their environmental friendliness and excellent optoelectronic properties. However, large bandgaps, high production costs, and suboptimal photoluminescence (PL) limit the further applications in optoelectronics. To overcome these limitations, cation synergistic substitution at both the A-site and B-site has emerged as an effective strategy to tune and optimize their optical properties. In this study, Bi^{3+} -doped Cs_2SnCl_6 and $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6$ ($\text{BTP}^+=\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}^+$) were successfully synthesized via a cost-effective and high-yield solution crystallization method under varying temperature conditions. Structural and optical characterizations reveal that both $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ and $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ exhibit bright blue self-trapped excitons (STE) emission. Their luminescence properties can be effectively tuned by tuning Bi^{3+} doping concentrations, with excellent STE emission achieved at 5%. Notably, distinct differences in luminescence features, including Stokes shift, full width at half maximum (FWHM), PL decay time, and chromaticity coordinates, are observed in $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$ and $(\text{BTP})_2\text{SnCl}_6: x\text{Bi}^{3+}$. These differences originate from the lattice isolation effects induced by the different sizes and functionalities of A-site cations, further influencing the dynamic behaviors of excited-state carrier. Based on these findings, a temperature-responsive dual-color fluorescent anti-counterfeiting seal was designed, demonstrating the practical application potential of these materials. Our strategy on cation synergistic substitution provides a theoretical and experimental guidance to develop novel tin-based perovskites.

Keywords tin-based halide perovskite; solution crystallization; cation synergistic substitution; Bi^{3+} -doping; self-trapped excitons ●



(责任编辑 魏来)