

掺杂诱导的缺陷束缚激子发光： Cs_2SnCl_6 掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子光致发光的第一性原理研究

肖文波¹⁾²⁾，胡朝杰¹⁾，关颖琳²⁾，李勇波²⁾，李京波³⁾

1) .南昌航空大学 科技学院，江西，共青城 332020

2) .南昌航空大学 仪器科学与光电工程学院，江西，南昌 330063

3) .浙江大学 光电科学与工程学院，浙江 杭州 310027

摘要

空位有序双钙钛矿 Cs_2SnCl_6 因其在发光和显示领域的重要应用前景而备受关注。然而，其掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子分别形成的 570 nm、615 nm 和 705 nm 发光的理论机制尚不明确，制约了该材料的进一步光电应用。为此，本研究基于第一性原理计算，系统探究了 Cs_2SnCl_6 分别掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子体系中载流子的激发态行为与缺陷诱导激子的形成机制。 Δ SCF 方法模拟激发态发现，在完美晶体中不存在本征自陷激子；而掺杂后引入的 Te_{Sn} 和 Sb_{Sn} 的缺陷可在激发态下分别诱导空穴和电子局域化与八面体畸变，形成缺陷束缚激子，其计算 PL 光子能分别为 2.255 eV 和 2.131 eV，与实验观测的 2.175 eV 和 2.016 eV 相符；而掺杂 La^{3+} 离子引入 La_{Sn} 缺陷体系并不存在自陷激子，而复合缺陷 $\text{La}_{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 诱导了八面体的畸变，形成了空穴局域态产生了 1.63 eV 的发射，与实验发现的 1.756 eV 的发射十分相近。该工作揭示了 Cs_2SnCl_6 掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子光致发光的物理起源，为零维钙钛矿的光学调控与光电子应用提供了理论依据。

关键词： Cs_2SnCl_6 ，自陷激子，激发态，光致发光

PACS:12.38Bx

1、引言

传统卤化铅钙钛矿因其卓越的光电特性被视为光电子与光伏领域的关键材料^[1, 2]。卤化铅钙钛矿由于其优异的光电性能，如可调的带隙和高的光致发光量子产率(PLQY)等，引起了越来越多的关注^[3-5]。但其商业应用深受铅毒性和不稳¹

*国家自然科学基金（项目编号：12464010, 12064027）；2022年江西省高层次高技能领军人才培养工程入选项目（项目编号：0063）；九江市“浔城英才”项目（项目编号：JJXC2023032）；九江市基础研究计划项目（2025-1）

†通讯作者.E-mail:xiaowenbo1570@163.com

定性的制约^[6, 7]。为开发无铅替代方案, 研究者们探索了以一价与三价离子组合取代 Pb^{2+} 以形成 $A_2M^+M^3X_6$ 型双钙钛矿的策略, 还尝试用与 Pb^{2+} 同主族的 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} 与之进行替换^[8, 9]。但是由于 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} 的外层 5s 电子轨道都有着较高的能量, 所以导致 Sn^{2+} 和 Ge^{2+} 在环境条件下非常容易被氧化成 Sn^{4+} 和 Ge^{4+} ^[10, 11], 由此衍生出以 Ge^{4+} , Sn^{4+} 取代并形成一类新型的零维金属卤化物钙钛矿 Cs_2BX_6 ^[12-17], B 为四价金属原子, X 为卤素原子。其中, Cs_2SnCl_6 因其宽达 3.92 eV 的直接带隙在初期未受重视, 但近期研究通过 La^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 等离子的掺杂^[18-20], 成功实现了从蓝光到红光乃至白光的发射调控, 显著拓展了其光电子应用潜力。

零维金属卤化物由于其电子去耦合的零维结构有利于自陷态激子(STEs)的形成和稳定发射而引起了人们的特别关注^[21, 22]。经过适当掺杂的空位有序双钙钛矿材料能产生 STEs 发光^[23, 24], 因此空位有序双钙钛矿是一类 STEs 发光常用的基质材料^[25, 26]。在没有掺杂的情况下, STEs 可分为本征和外征两类。本征 STEs 是由于强烈的激子-声子相互作用, 晶格局部变形捕获光激发电子-空穴对, 这种 STEs 在软晶格材料中被广泛证实^[27-29]。另一方面, 当在基体材料中添加少量等电子杂质并形成局部势阱时, 这些势阱会促使载流子发生初始局域化, 此时强烈的激子-声子相互作用同样可诱导 STEs 产生, 即外征 STEs。

最近, Jing 等人通过实验发现 Cs_2SnCl_6 体系中掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 La^{3+} 可以实现从蓝光到红光的发射调控, 掺杂后的体系分别观察到了 570 nm、615 nm 和 705 nm 的发射光。而 Cs_2SnCl_6 材料的带隙在 3.92eV 附近, 且空位有序双钙钛矿材料本身导带向价带的直接跃迁却是对称性禁止跃迁, 掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 La^{3+} 离子后的体系在能带中并没有观察到对应波长的杂质能级^[30-33]。因此我们猜测 570 nm、615 nm 和 705 nm 的发射可能是掺杂后诱导的外征 STEs 引起的。在本研究中, 我们从通过第一性原理分析了 Cs_2SnCl_6 材料掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 La^{3+} 离子后的体系中的掺杂诱导的外征 STEs 和缺陷束缚激子。引入 Te_{Sn} 和 Sb_{Sn} 缺陷的体系都观察到了能量和结构的变化, 分别自发诱导了空穴载流子和电子载流子的初始局域化。这些束缚的载流子可捕获电子和空穴形成激子复合物, 计算出来的 PL 光子能分别为 2.255 eV 和 2.131 eV, 与实验相近, 而单独 La^{3+} 离子掺杂的体系并没有观察到能量和结构的变化, 因此我们猜测需要复合缺陷来诱导 STEs 的形成, 计算表

明，引入复合缺陷 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 后，八面体出现了明显的畸变，且穴局域态产生了 1.63 eV 的 PL 光子能。这些新的发现揭示了 Cs_2SnCl_6 材料掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 、 La^{3+} 离子后出现 570 nm、615 nm 和 705 nm 发射的由来，以及产生外征 STEs 的过程，对于该材料光学性能的调控以及在发光二极管的应用领域上提供了重要的理论支撑。

2、计算方法

本文中的 DFT^[34] 计算全部是基于 Vienna ab initio simulation package (VASP) 程序包^[35, 36] 完成的。我们采用了 GGA 近似下的 PBEsol^[37] 泛函以及 HSE06^[38] 杂化泛函。截断能大小设置为 500 eV。在计算 Cs_2SnCl_6 原胞的电子性质时，结构优化 Brillouin-zone 的 k 点采样为 $2 \times 2 \times 1$ ，考虑到成本问题，除结构优化外其余计算 k 点采样均只采用 Γ 点。所有结构的优化后，体系能量会收敛到 10^{-5} eV 以下，而体系中各原子之间的力会收敛到 0.02 eV/Å 以下。对于缺陷形成能、局域电荷密度、电子态密度和激发态性质的计算则是在 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 的超胞中完成的。为了避免缺陷的相互作用，我们用更大的 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞进行了对比测试，如图 S1 所示，掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 的不同大小的两种超胞的带隙、带边态及带隙中的缺陷态几乎一致，因此，在对结果没有影响的前提下，我们选择了更具性价比的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 的超胞，且 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 的超胞计算缺陷的可靠性在以往的研究当中已经被证实^[39]。声子谱的计算是通过 PHONOPY 程序中的密度泛函微扰理论 (DFPT)^[40] 方法完成。对于计算激发态的性质的计算我们选取了 Delta-Self-Consistent Field (Δ SCF) 方法^[41-43]。通过人为的将价带顶 (VBM) 的电子移动到 CBM，在 Δ SCF 计算过程中需要固定电子占据态，从而实现激发态的模拟。 Δ SCF 方法已经成功应用在各种材料的激发态研究当中^[44, 45]。考虑到掺杂 Sb^{3+} 和 Te^{4+} 体系的发光通常具有三重态的特征，因此文中所有计算均开启了自旋极化。但以下工作是从能量和结构畸变的角度讨论 STEs 的形成，而在能量上，STEs 态是激发后能量最低的状态，且 Cs_2SnCl_6 掺杂 Sb^{3+} 和 Te^{4+} 后表现出较宽的能带轮廓和较大的斯托克斯位移均来自 STEs，这在 Zeng 和 Jing^[25, 34] 之前的的工作中已经得到证实，因此本研究并没有对三重态进行分析，而是着重分析激发态能量最低态 STEs 到基态的发光的过程。

为了更好地解释 STEs 的发光机制，我们绘制了以下位型图，如图 1 所示，

下方黑色缺陷 GS 为基态，也是价带位置；最上方黑色缺陷 FC 为激发态，也是导带。电子在外部能量的激发下跃迁到导带且在价带形成一个空穴，在库仑力的作用下，电子和空穴形成一对自由激子，即 FE。在强电声-耦合的作用下，晶格产生局域的畸变，体系能量降低，形成自陷态，即 STEs。E_b 为激子结合能；E_{st} 为自陷能；E_d 则是由于晶格畸变导致的基态能量上升产生的晶格畸变能；E_{PL} 为最总的发生能。通常情况下，当 E_b 越小时，电子与空穴之间的能量差越大，直接复合的几率就越小，这个时候更有可能解离形成自由电子。而在以下的研究当中，我们计算的 STEs 都是由缺陷和引入的掺杂诱导产生的，辐射复合过程是借助缺陷产生的，E_b 的影响较小，因此以下的计算我们忽略了结合能 E_b。

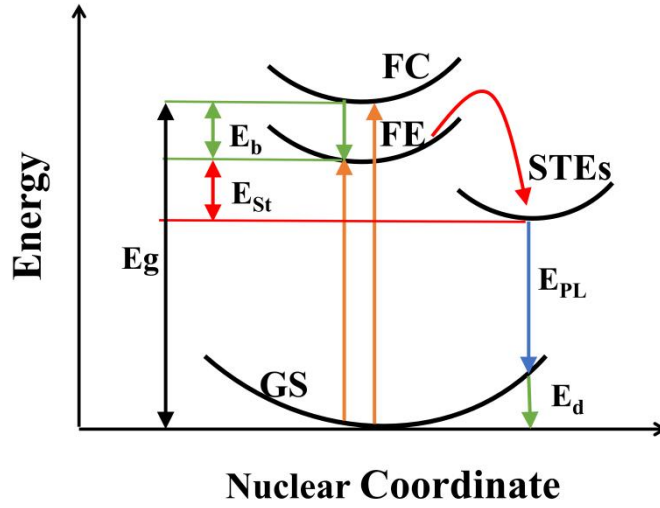


图 1 STEs 发射位型图

Figure 1 STEs Emission Position Diagram

在本研究中，采用 Δ SCF 方法来研究激子态。我们将电子从价带最大值(VBM)移动到导带最小值(CBM)，并在 Δ SCF 计算过程中固定轨道占据数。激子自陷能 E_{st} 通过以下公式来表示：

$$E_{st} = E_{GS} + E_g - E_{STE} \quad (1)$$

其中 E_g 为带隙， E_{GS} 和 E_{STE} 分别表示体系处于基态的总能和激子处于自陷态时体系的能量。

PL 光子能 E_{PL} 可以定义为：

$$E_{PL} = E_g - E_{st} - E_d \quad (2)$$

其中 E_d 为晶格畸变能。

3、结果与讨论

3.1、几何和电子结构

Cs_2SnCl_6 的晶体结构如图 2(a)所示, Cs_2SnCl_6 为立方结构。Sn 原子(紫色)位于由 Cl 原子(蓝色)形成的八面体中, 而 Cs 原子(绿色)占据间隙位置。Sn-Cl 键长较短, 这反映了 Sn 和 Cl 原子之间的强相互作用, 化学稳定性较好。我们利用 PBEsol 泛函优化后得到的晶格参数为 $a=b=c=10.493\text{\AA}$, 与实验(10.389\AA)^[49]十分相近, 在后续的 HSE06 杂化泛函计算中我们将保持这一晶格常数。为了验证 Cs_2SnCl_6 的稳定性, 我们计算了 Cs_2SnCl_6 的化学势, 如图 2(b)所示。为确保 Cs_2SnCl_6 能够稳定合成, 其形成焓 $\Delta H(\text{Cs}_2\text{SnCl}_6)$ 和各组分原子的化学势 μ_i 需满足化学势平衡方程: $2\Delta\mu_{\text{Cs}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 6\Delta\mu_{\text{Cl}} = \Delta H(\text{Cs}_2\text{SnCl}_6) = -14.534\text{ eV}$ 。该式表明, Cs_2SnCl_6 的形成焓由各组成元素的化学势偏移量共同决定。原子 i 的化学势定义为其在单质相中的能量 E_i 与化学势偏移量 $\Delta\mu_i$ 之和, 即 $\mu_i = \Delta\mu_i + E_i$ 。为避免元素单质相的析出, 要求 $\Delta\mu_{\text{Cs}} \leq 0$ 、 $\Delta\mu_{\text{Sn}} \leq 0$ 和 $\Delta\mu_{\text{Cl}} \leq 0$ 。同时, 考虑到 SnCl_4 、 SnCl_2 、 CsCl 、 CsSn_2Cl_6 和 CsSnCl_3 等竞争相的可能析出, 化学势还受到以下条件约束: $\Delta\mu_{\text{Sn}} + 4\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H(\text{SnCl}_4)$ 、 $\Delta\mu_{\text{Sn}} + 2\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H(\text{SnCl}_2)$ 、 $\Delta\mu_{\text{Cs}} + 2\Delta\mu_{\text{Sn}} + 6\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H(\text{CsSn}_2\text{Cl}_6)$ 、 $\Delta\mu_{\text{Cs}} + \Delta\mu_{\text{Sn}} + 3\Delta\mu_{\text{Cl}} < \Delta H(\text{CsSnCl}_3)$, 如果在某一化学势组合下, 竞争相的形成能更低, 则系统将优先形成该竞争相而非目标相 Cs_2SnCl_6 。因此, 只有那些同时满足上述所有约束的 $\Delta\mu_i$ 组合, 才对应 Cs_2SnCl_6 的热力学稳定区域。通过求解上述线性不等式系统, 我们在图 2(b)中绘制出 Cs_2SnCl_6 的化学势, 结果表明, 该材料表现出相当大的化学势区域, 证明该材料具有很好的稳定性, 不易分解或转化为其他竞争相。接着, 采用 HSE06 杂化泛函计算了 Cs_2SnCl_6 的分轨道能带结构和投影态密度(PDOS)。由如图 2(c)和(d)可知, Cs_2SnCl_6 具有 3.92 eV 的直接带隙, CBM 和 VBM 均钉扎在 Γ 点上, 与实验数据吻合得很好^[50]。对于空位有序双钙钛矿而言, VBM 主要由卤素阴离子的非成键 p 态构成, CBM 由卤素离子的 p 态和 B 位金属阳离子的 s 态的反键态组成, 而 A 位阳离子对带边几乎是没有贡献的, 因此可以忽略 Cs 原子对材料电子结构性质的影响^[51]。我们的结果也得到了一致的结论。VBM 主要源于 Cl 的 $3p$ 轨道, CBM 由 Cl 的 $3p$ 轨道和 Sn 的 $5s$ 轨道的反键态主导。值得注意的是, Cs_2SnCl_6 的能带结构在 X- Γ 和

L- Γ 高对称路径上呈现显著的平带特征，这种弱色散的能带结构表明该体系具有低电子维度特征，即电子态呈现强局域性。据报道^[52, 53]，钙钛矿体系中的低电子维度是产生 STEs 和宽带发射的先决条件，因为电子局域化有利于激发态载流子与晶格发生强耦合而形成自陷态。因此， Cs_2SnCl_6 体系中可能具有本征 STEs 发光特性。

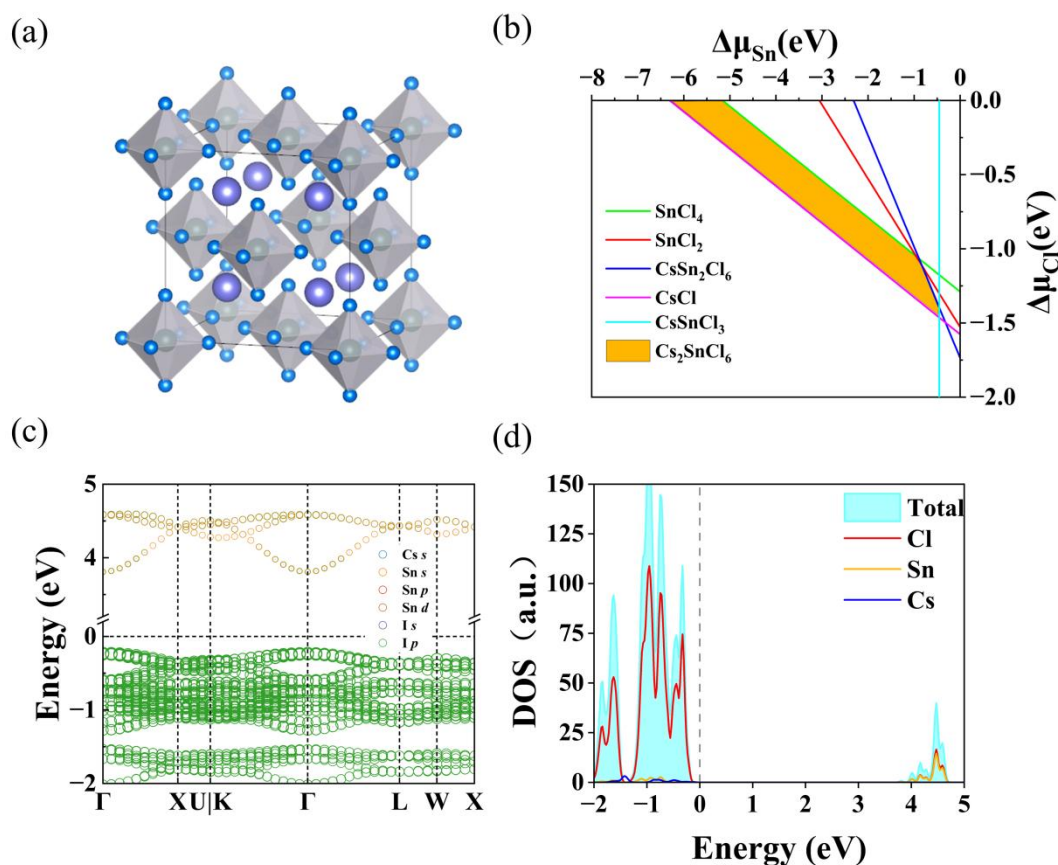


图 2 (a)优化后的 Cs_2SnCl_6 晶体结构，Cl、Sn、Cs 原子分别用蓝色、绿色和紫色球体表示；HSE06 泛函计算的 Cs_2SnCl_6 的(b)化学势，(c)分轨道能带结构和，(d) 投影态密度

Figure 2 (a) Optimized Cs_2SnCl_6 crystal structure, with Cl, Sn, and Cs atoms represented by blue, green, and purple spheres, respectively; HSE06 functional calculations of Cs_2SnCl_6 (b) chemical potential, (c) orbital-resolved band structure, and (d) projected density of states

3.2、本征 STEs

STEs 的形成通常发生在具有软晶格和强电—声耦合的材料中^[54, 55]。在这类材料体系中,由于强的电—声耦合作用,光生载流子将被束缚在一个局域势阱内,并诱导周围晶格产生显著的局域畸变,最终导致载流子与伴随的晶格畸变形成束缚态,即形成 STEs。为了验证本征 STEs 是否能在 Cs_2SnCl_6 体系中稳定存在,我们设计了多种计算方案来搜索可能的自陷态结构。首先,通过对 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体施加不同模式的形变(包括轴向拉伸、压缩)来引入初始局域畸变,以打破超胞的周期性对称并促进载流子局域化。随后采用 ΔSCF 方法在基态结构中引入电子-空穴对,通过固定特定轨道的电子占据数来模拟激发态,并允许所有原子进行完全弛豫。然而,结果显示,弛豫后的激发态构型均恢复到接近理想的 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 八面体几何形状, Sn-Cl 键长和 Cl-Sn-Cl 键角相对于初始构型几乎未发生变化。这表明引入的畸变在弛豫过程中消失,自陷态结构未能稳定形成。为了更全面地探索可能的自陷态结构,我们进一步考虑了晶体结构的对称性,系统考察了不同对称位置原子的初始位移,并采用更精确的 HSE06 杂化泛函重复上述计算。尽管如此,在 Cs_2SnCl_6 完美晶体中仍未观察到任何稳定的局域晶格畸变。进一步地,我们计算了激子自陷能来量化 STEs 的热力学稳定性。根据公式(1),分别使用 PBEsol 和 HSE06 泛函得到的 E_{st} 值为 0.0309 eV 和 0.0610 eV,该能量对 PL 光子能的大小影响可忽略不计,无法形成稳定的 STEs。因此,尽管 Cs_2SnCl_6 的能带结构显示出低电子维度特征,但无论从激发态几何构型的稳定性还是自陷能的热力学分析,结果均表明 Cs_2SnCl_6 完美晶体中本征 STEs 无法热稳定存在。这一结果可归因于该材料相对刚性的晶格结构以及相对较弱的电声耦合强度,不足以支撑稳定的自陷态。因此, Cs_2SnCl_6 中不存在本征 STEs,为了探究掺杂引起的发射,接下来我们将探讨 Cs_2SnCl_6 材料掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子的外征 STEs。

3.3、 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子掺杂诱导的外征 STEs

为了探究 Cs_2SnCl_6 掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子后在 570 nm、615 nm 和 705 nm 光致发光的物理起源,理解掺杂如何诱导 STEs 的形成和光致发光,我们分别对掺杂后的三个体系进行了激发态计算。其中 Te 和 Sb 原子替换了一个 Sn 原子后,形成的 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体在激发的过程中发生了明显的畸变,出现了局域的 STEs 态;而引入 La 原子取代 Sn 原子的体系在激发的过程中并没有观察到

[LaCl₆]³⁻八面体的畸变，为此我们尝试引入了 Cl 空位，形成 La_{Sn}+V_{Cl} 的复合缺陷，通过激发态弛豫发现[LaCl₅]³⁻八面体出现了更为明显的畸变，并产生了局域的 STEs 态。

3.3.1、掺杂 Te⁴⁺和 Sb³⁺离子体系的 STEs

为了深入理解 Te⁴⁺和 Sb³⁺诱导外征 STEs 的形成过程，我们计算了引入 Te_{Sn}和 Sb_{Sn} 缺陷两种体系的基态和激发态情况下的电子态密度(DOS)，如图 3 所示。为模拟光激发过程，我们采用约束占据的 Δ SCF 方法计算激发态的电子结构，把一个自旋向上的电子从 VBM 移动到 CBM，并固定电子的占据态，图中的绿色阴影部分就表示电子占据态。激发态 DOS 显示，由于强的电子-声子耦合作用，Te_{Sn}和 Sb_{Sn} 缺陷两种体系的带隙中产生了一个局域的激子态。

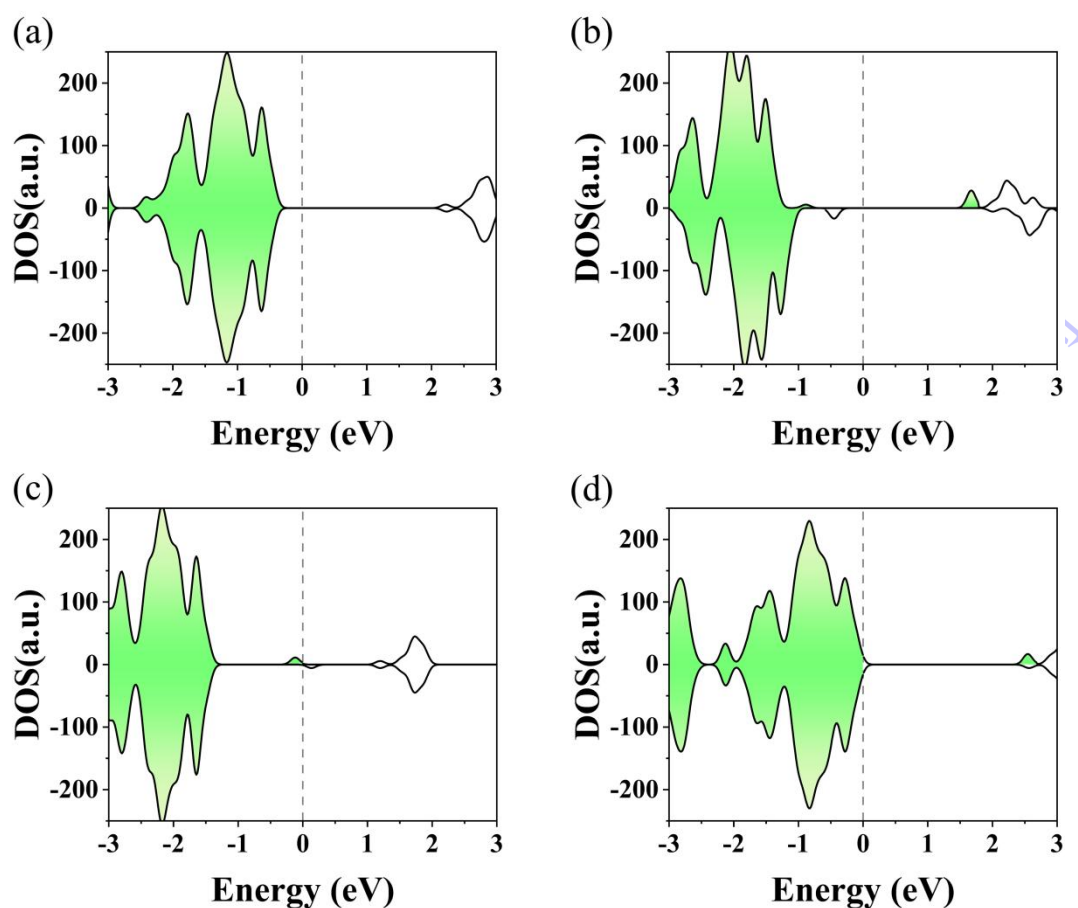


图 3 Cs₂SnCl₆掺杂 Te⁴⁺和 Sb³⁺两种体系基态和激发态下的态密度；(a)掺杂 Te⁴⁺体系基态；(b)掺杂 Te⁴⁺体系激发态；(c)掺杂 Sb³⁺体系基态；(d)掺杂 Sb³⁺体系激发态

Figure 3 Density of states of Cs_2SnCl_6 doped with Te^{4+} and Sb^{3+} in the ground and excited states; (a) Ground state of Te^{4+} -doped system; (b) Excited state of Te^{4+} -doped system; (c) Ground state of Sb^{3+} -doped system; (b) Excited state of Sb^{3+} -doped system

进一步地从电子和空穴的局域化特征分析，图 3(a)和 4(b)展示了两种体系处于激发态时的部分电荷密度。很明显， Te_{Sn} 缺陷体系的电子态(蓝色区域)是非局域的，空穴态(黄色区域)则局域在 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ 和 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体周围的 Cl 原子附近，在库仑力的作用下，空穴极化子会吸引导带中处于激发态的电子，形成束缚的电子-空穴对，即形成 STEs；而 Sb_{Sn} 缺陷体系则相反，电子局域在 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ 八面体周围的 Cl 原子附近，形成了一个局域的电子态，电子极化子会吸引价带中处于激发态的空穴，形成束缚的电子-空穴对，进而形成 STEs。此外，空穴和电子的强局域性必然伴随着显著的局域结构畸变的形成。如图 S2 所示，我们对比了两种体系从基态到激发态的结构变化。不论是掺杂 Te_{Sn} 缺陷体系还是掺杂 Sb_{Sn} 缺陷体系，从基态到激发态八面体均发生了较为明显的局部结构畸，激发态局部结构相对于基态的在键长和键角上发生明显变化。这表明产生了显著的晶格弛豫，它是 STEs 形成的结构表现。综上所述， Cs_2SnCl_6 掺杂 Te^{4+} 和 Sb^{3+} 两种体系中，八面体周围的极化子可以作为有效的辐射复合中心，并通过捕获和局域化载流子促进 STEs 的形成。

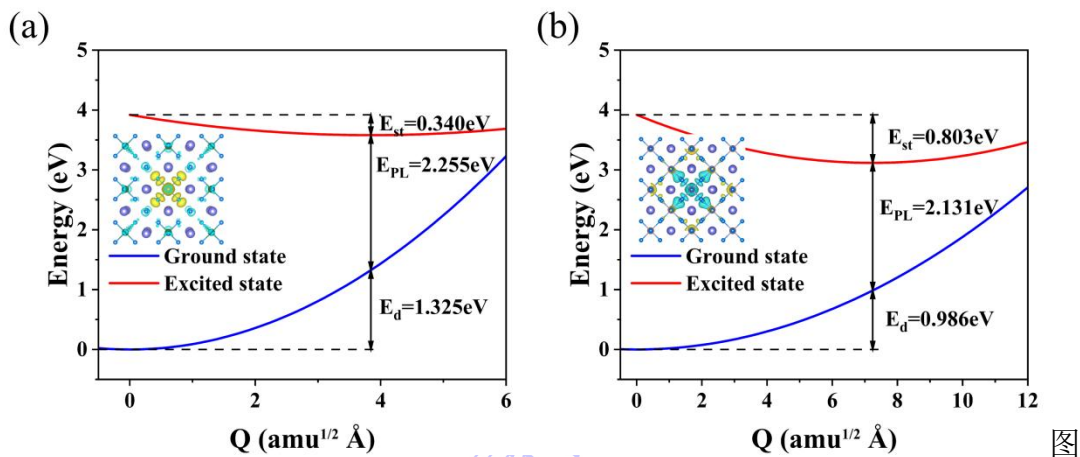


图 4 (a) Te^{4+} 体系的部分电荷密度和 STEs 形成构型坐标图；(b) Sb^{3+} 体系的部分电荷密度和 STEs 形成构型坐标图；电荷密度：黄色为空穴态，蓝色为电子态；STEs：构型坐标图蓝色曲线表示基态，红色曲线表示激发态

Figure 4 (a) Partial charge density and STEs formation configuration coordinate

diagram of the Te^{4+} system; (b) Partial charge density and STEs formation configuration coordinate diagram of the Sb^{3+} system; Charge density: yellow represents hole state, blue represents electron state; STEs: In the configuration coordinate diagram, the blue curve represents the ground state, and the red curve represents the excited state.

为了定量描述 Te_{Sn} 和 Sb_{Sn} 缺陷两种 Cs_2SnCl_6 体系中 STEs 的形成和复合过程, 我们构建了这两种体系 STEs 形成的构型坐标图, 如图 4(a)和(b)所示。该图展示了基态和激发态的势能面随广义构型坐标的变化。电子克服带隙(3.92 eV)从价带跃迁激发到导带, 同时在价带留下一个空穴。在库仑吸引作用下, 电子和空穴会形成一对弱束缚的自由激子(FE), 对应激发态势能面的高能端(红色曲线)。在激子与软晶格之间的强电声耦合作用下, 体系会沿构型坐标发生结构弛豫, 形成局域晶格畸变。激子发生自陷, 进而使系统总能量降低。这一降低的能量定义为激子自陷能(E_{st}), 可由公式(1)得到。STEs 随后通过辐射复合回到基态, 发射光子。由于晶格畸变, 此时的基态结构的能量有所增加, 这一增加的能量定义为晶格变形能(E_{d})。基于 Δ SCF 法, 我们利用了 PBEsol 泛函分别计算了引入 Te_{Sn} 和 Sb_{Sn} 缺陷两种 Cs_2SnCl_6 体系的 E_{st} 、 E_{d} 。于掺杂 Te_{Sn} 缺陷体系, $E_{\text{st}}=0.340$ eV、 $E_{\text{d}}=1.325$ eV, 由公式(2)得到光致发光能量 $E_{\text{PL}}=2.225$ eV, 与实验观测到的光致发光峰值(2.175 eV)十分接近; 对于 Sb_{Sn} 缺陷体系, $E_{\text{st}}=0.803$ eV、 $E_{\text{d}}=0.986$ eV, 光致发光能量 $E_{\text{PL}}=2.131$ eV, 也与实验观测到的光致发光峰值(2.016 eV)十分接近。结果显示, 两种体系具有较小的 E_{st} 但更大的 E_{d} 。较小的自陷能意味着从自由激子到 STEs 的转变势垒较低, 而较大的晶格形变能反映了更显著的结构畸变和更强的电声耦合, 这与前述的电荷密度和结构弛豫分析的结论完全一致。综合以上的分析, 掺杂 Te^{4+} 和 Sb^{3+} 的 Cs_2SnCl_6 中光致发光的 570 nm 和 615 nm 发射本质是由本掺杂替位缺陷与强电子—声子耦合效应的协同作用所驱动的缺陷辅助的外征 STEs 发光, 而非源于完美晶格的本征 STEs。

3.3.2、掺杂 La^{3+} 离子体系的 STEs

为了解释 La^{3+} 诱导外征 STEs 的形成过程, 我们同样对 Cs_2SnCl_6 掺杂 La^{3+} 离子的体系进行了激发态的计算, 采用 Δ SCF 方法在基态结构中引入电子-空穴对,

通过固定特定轨道的电子占据数来模拟激发态，采用了和第二节相同的方法来计算该体系的激发态。但结果表明，不论是从能量上还是结构上我们都没有观察到明显的 STEs 态。如图 S3(a)所示，从基态到激发态，八面体几乎没有产生任何键长和键角上的变化。能量上，PBEsol 和 HSE06 泛函计算得到的 E_{st} 和 E_d 均接近于 0。因此我们可以得到， La_{Sn} 缺陷体系的 705nm 的光致发光并不是来源于单纯的 La^{3+} 掺杂的外征 STEs。为了解释该 705nm 的发射，我们尝试引入 Cl 空位来打破对称性，形成复合缺陷 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 。图 5 为复合缺陷体系的基态和激发态的态密度。绿色阴影部分表示电子占据态，一个自旋向上的电子被激发到导带，此时在带隙中观察到了一个局域的自陷态。

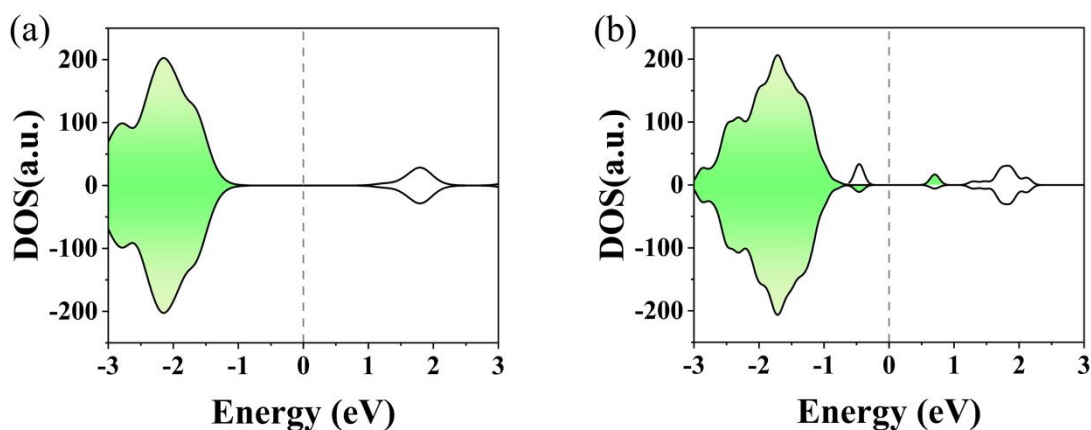


图 5 Cs_2SnCl_6 掺杂 La^{3+} 复合缺陷 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 体系(a)基态(b)激发态下的态密度

Figure 5 Density of states of the Cs_2SnCl_6 doped La^{3+} composite defect $\text{La}^{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{Cl}}$ system (a) in the ground state (b) in the excited state

进一步分析电子和空穴的局域情况，图 6 显示，电子的分布较为离域，空穴则高度局域在八面体周围，形成空穴极化子，吸引导带中处于激发态的电子，形成 STEs。且图 S3(b)中表明 $[\text{LaCl}_5]^{2-}$ 八面体出现了明显的畸变，尤其表现在键角上。图 6 还构建了 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 复合缺陷体系 STEs 形成的构型坐标图，从能量的角度定量地展示了 STEs 复合地过程， $E_{st}=1.23 \text{ eV}$ 、 $E_d=1.06 \text{ eV}$ ，光致发光能量 $E_{\text{PL}}=1.63 \text{ eV}$ ，十分接近实验观测到的光致发光峰值(1.756 eV)。综合以上分析， La_{Sn} 缺陷体系并未观察到外征自陷，而在引入 Cl 空位后形成的复合缺陷 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 体系观察到了与实验相近地 STEs 发射，可以把这归因于 Cl 空位的引入打破了

八面体的对称性，通过产生局域势阱，进一步导致载流子与周围声子之间形成较强的散射作用，促进载流子的捕获和极化子的形成。

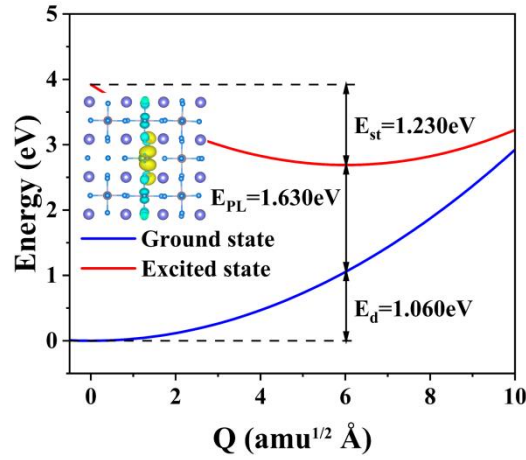


图 6 (a) $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 复合缺陷体系的部分电荷密度和 STEs 形成构型坐标图

Figure 6 (a) Partial charge density and STEs formation configuration coordinate diagram of the $\text{La}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{Cl}}$ complex defect system

四、总结

针对空位有序双钙钛矿 Cs_2SnCl_6 ，本文采用第一性原理计算系统探究了其电子结构、掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子的光致发光机制。能带结构显示该材料在 X- Γ 和 L- Γ 方向呈现平带特征，反映低电子维度特征。然而， ΔSCF 激发态模拟揭示完美晶格中不存在热稳定的本征 STEs，这归因于相对刚性的晶格结构和较弱的电声耦合。对掺杂 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子 Cs_2SnCl_6 体系的研究发现， Te^{4+} 和 Sb^{3+} 的掺杂在激发态下可诱导载流子局域化和显著晶格畸变，从而形成 STEs，基于构型坐标图计算的理论光致发光能量（2.225 eV 与 2.131 eV）与实验观测值（2.175 eV 与 2.016 eV）高度吻合，证实 Te_{Sn} 和 Sb_{Sn} 缺陷诱导的 STEs 辐射复合是该材料掺杂 Te^{4+} 和 Sb^{3+} 分别出现 570 nm 和 615 nm 发射的微观起源。此外， La^{3+} 离子的掺杂并未直接诱导 STEs 的形成，引入 Cl 空位辅助形成的复合缺陷 $\text{La}^{\text{Sn}}+\text{V}_{\text{Cl}}$ 产生了 STEs，其 1.63 eV 的 PL 光子能接近实验的 1.756 eV。本研究阐明了 Cs_2SnCl_6 中 Te^{4+} 、 Sb^{3+} 和 La^{3+} 离子的掺杂与强电声耦合协同作用的发光机制，为通过缺陷工程优化其光学性能提供了理论依据，对推动其在光电子器件中的应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Jeong J, Kim M, Seo J, Lu H Z, Ahlawat P, Misgra A, Yang Y G, Hope M A, Eickemeyer F T, Yoon Y J, Choi I W, Darwich B P, Choi S J, Jo Y, Lee J H, Walker B, Zakeeruddin S M, Emsley L, Rothlisberger U, Hagfeldt A, Kim D S, Grätzel M, and Kim J Y 2021 *Nature* **592** 381
- [2] Wu X T, Yin C S, Zhang M F, Xie Y Q, Hu J J, Long R L, Wu X M, Wu X W 2023 *Chem. Eng. J* **452** 139573
- [3] Zhang Y, Kim S G, Lee D, Shin H, Park N G 2019 *Energ. Environ. Sci* 2019 **12** 308
- [4] Maughan A E, Ganose A M, Scanlon D O, Neilson J R 2019 *Chem. Mater* **31** 1184
- [5] Dong S y, Yang J J, Hou D G, Liu Z Z, Hu Z P, Du J 2026 *Chin. J. Lasers* **1** 23 (in chinese) [董思雨, 杨敬敬, 侯东莹, 刘征征, 胡智萍, 杜鹃 2026 中国激光, **1** 23]
- [6] Ravi V K, Mondal B, Nawale V V, Nag A 2020 *ACS omega* **5** 29631
- [7] Zhu T, Yang Y R, Gong X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26776
- [8] Liu B, Bao X, Gao D G, Guo X, Lu X R, Ma J Z 2022 *Inorg. Chem* **61** 5672
- [9] Dias A C, Lima M P, Silva J L F 2021 *Phys. Chem. C* **125** 19142
- [10] Chu Y M, Hu Y, Xiao Z W. 2021 *Phys. Chem. C* **125** 9688
- [11] Liu D W, Peng H, Li Q H, Sa R J 2022 *J. Phys. Chem. Solids* **161** 110413
- [12] Wang K, Chen J, Liu X L 2023 *NCM* **51** 43 (in chinese) [王凯, 陈静, 刘晓霖 2023 化工新型材料 **51** 07]
- [13] Yuan J Y, Hazarika A, Zhao Q, Ling X F, Moot T, Ma W L, Luther J M 2020 *Joule* **4** 1160
- [14] Jellicoe T C, Richter J M, Glass H F, Tabanhcyc M, Brady R, Dutton S E, Rao A, Friend R H, Credginton D, Greenhanec N C, Bohn M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2941
- [15] Faizan, M, Bhamu, K.C, Murtaza G, He X, Kulhari N, Anazy M M A, Khan S H 2021 *Sci Rep* **11** 6965

- [16] Liu F, Zhang T, Mondal D, Teng S, Zhang Y, Huang K, Wang D, Yang W, Mahadevan P, Zhao Y S, Xie R, Pradhan N 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 13548
- [17] Zhou L Liao J F Kuang D B 2021 *Adv. Opt. Mater* **9** 2100544
- [18] Li J H, Tan Z F, Xu D H, Luo J J, Li S R, Gao L, Xiao Z W, Zhao C, Niu G D, Tang J 2019 *Front. Optoelectron.* **12** 352
- [19] Arfin H, Nag A 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 10002
- [20] Bounos G, Karnachoriti M, Kontos A G, Stoumpos C C, Tsetseris L, Kaltzoglou A, Guo X, Lü X, Raptis Y S, Kanatzidis M G., Falaras P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 24004
- [21] Zhang J L, Sai X, Liu A L, Liu B, Li Y, Chen B J 2025 *J. Am. Ceram. Soc* **108** 20159
- [22] Liu Da, He Jingjing, Sun Yuting, Liu X Y, Peng Y, Li Q, Yang H J, Yang S, Hou Y, Niu Q 2025 *Sci. China Mater* **68** 132
- [23] Cheng D H, Yuan L, Huang C Y, Qin F F, Wei T C, Yao Q S 2026 *Appl. Phys. Lett.* **128** 131901
- [24] Jing Y Y, Liu Y, Zhao J, Xia Z G 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7439
- [25] Teng R Y 2023 Master's Thesis (China Jiliang University) (in chinese) [滕嵘驭 2023 硕士论文 (中国计量大学)]
- [26] Liu Z B, Ji X Z, Ma Z Z, Zhang F, Qi X F, Chen X, Wu D, Liu Y, Jia M C 2023 *Laser Photonics Rev.* **17** 2300094
- [27] Martin P, Guizard S, Daguzan P, Petite G, D'Oliveira P, Meynadier P, Perdrix M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 5799
- [28] Wang D W, Huang S H, You F T, Meng C X, Qi S Q, Zhang G B, Fu Y B, Xu J H, Huang Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2449 (in chinese) [王大伟, 黄世华, 由芳田, 孟春霞, 祁士群, 张国斌, 符义兵, 徐建华, 黄艳 2006 物理学报 **55** 2449]
- [29] Jiang Xingxing 2021 Doctoral Dissertation (Hunan University) (in chinese) [蒋星星 2021 博士论文 (湖南大学)]

- [30] Jiang X X, Xu Z W, Zheng Y S, Xeng J, Chen K Q, Ye X F 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 8026
- [31] Bhat A A, Khandy S A, Ali A M, Tomar R 2025 *J Phys Chem Lett.* **14** 5004
- [32] Zhang H D, Jun C, Liu C Q 2019 *Materials* **12** 1501
- [33] Zeng R S, Bai K, Wei Q L, Chang T, Yang J, Ke B, Huang Z L 2021 *Nano Res.* **14** 1551
- [34] Becke A D 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 18A301
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [36] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [39] Liu M , Duan C K , Tanner P A 2022 *Phys. Rev. B* **105** 195137
- [40] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [41] Hellman A, Razaznejad B, Lundqvist B I 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4593
- [42] Maurer R J, Reuter K 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 014708
- [43] Park Y C, Senn F, Krykunov M, Ziegler T 2016 *Chem. Theory Comput.* **12** 5438
- [44] Kang B, Biswas K 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 830
- [45] Luo J J, Wang X M, Li S R, Liu Z, Gao Y M, Niu G D, Yao L, Fu Y H, Gao L, Dong Q S, Zhao C Y, Leng M Y, Ma F C, Liang W X, Wang L D, Jin S Y, Han J B, Zhang L J, Etheridge J, Wang T B, Yan Y F, Tang J, Sargent E H 2018 *Nature* **563** 541
- [46] Alkauskas A, Turiansky M E, Engel M, Kresse G, Wickramaratne D, Shen J X, Dreyer C E, Walle C G V D 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075202
- [47] S. Kim, S. N. Hood, P. van Gerwen, L. D. Whalley, and A. Walsh J 2020 *J Open Source Software* **5** 2102
- [48] M E Turiansky, A Alkauskas, M Engel, G Kresse, D Wickramaratne, Shen J X, Dreyer C E, Walle C G V D 2021 *Comput. Phys. Commun* **267** 108056
- [49] Zhou J, Luo J J, Rong X M, Wei P J, Molokey M S, Huang Y, Zhao J, Liu Q L, Zhang X L, Tang J, Xia Z G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **640** 158451
- [50] Zhou H, Peng D F, Wu G H, Wang X S, Bao D H, Li J, Li Y X, Yao X 2013 *J.*

Appl. Phys. **114** 073103

- [51] Liu Y S, Zhou J J, Guang Y L, Xiao Y, Dong H F, Wu F G, Huang L 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 042105
- [52] Belessiotis G V, Arfanis M, Kaltzoglou A, Likodimos A, Raptis Y S, Falaras P, Kontos A G 2016 *Phys. Chem. C* **267** 124679
- [53] Zhou G J, Su B B, Huang J L, Zhang Q Y, Xia Z J 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 501
- [54] Li S R, Luo J J, Liu J, Tang J 2019 2024 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1999
- [55] Yan Jun, Wang Ziyi, Zeng Ruosheng, Zou Bingsuo 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 247801 [颜俊, 王子毅, 曾若生, 邹炳锁 2021 物理学报 **70** 247801]

Doped-induced defective binding exciton luminescence: A primary principle study of Cs₂SnCl₆-doped Te⁴⁺, Sb³⁺, and La³⁺ ionic light-induced luminescence

Xiao Wenbo^{1)2†)}, Hu Chaojie¹⁾, Guan Yinglin²⁾, Li Yongbo²⁾, Li Jingbo^{3†)}

(1.Nanchang Hangkong University Science and Technology College, Jiangxi, Gongqingcheng 332020 ; 2.School of Instrument Science and Optoelectronic Engineering,Nanchang Hangkong University, Jiangxi, Nanchang 330063 ; 3.Zhejiang University Optical and Engineering College, Zhejiang Hangzhou 310027)

Abstract

Vacancy-ordered double perovskite Cs₂SnCl₆ has attracted considerable attention due to its important application prospects in the fields of luminescence and display. However, the theoretical mechanisms underlying the emissions at 570 nm, 615 nm, and 705 nm arising from doping with Te⁴⁺, Sb³⁺, and La³⁺ ions, respectively, remain unclear, which hinders further optoelectronic applications of this material. To address

this issue, this study systematically investigated the excited-state behavior of charge carriers and the formation mechanism of defect-bound excitons in Cs_2SnCl_6 doped with Te^{4+} , Sb^{3+} , and La^{3+} ions, based on first-principles calculations. Using the ΔSCF method to simulate excited states, it was found that no intrinsic self-trapped exciton exists in the perfect crystal. After doping, the introduced Te_{sn} and Sb_{sn} defects were found to induce hole and electron localization along with octahedral distortion under excited-state conditions, forming defect-bound excitons. The calculated PL photon energies were 2.255 eV and 2.131 eV, respectively, in good agreement with the experimental values of 2.175 eV and 2.016 eV. For the La^{3+} -doped system, the La_{sn} defect alone did not generate self-trapped excitons; instead, the complex defect $\text{La}_{\text{sn}} + \text{V}_{\text{Cl}}$ induced octahedral distortion and created a hole-localized state, yielding an emission at 1.63 eV, which closely matched the experimentally observed emission at 1.756 eV. This work reveals the physical origin of the photoluminescence in Cs_2SnCl_6 doped with Te^{4+} , Sb^{3+} , and La^{3+} ions, providing a theoretical basis for optical regulation and optoelectronic applications of zero-dimensional perovskites.

Keywords: Cs_2SnCl_6 , self-trapped exciton, excited state, photoluminescence

PACS:12.38Bx

录用稿件，非最终出版稿