



零维 $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射

颜俊 王子毅 曾若生 邹炳锁

Zero-dimensional  $\text{Sb}^{3+}$  doped  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  metal halides with triplet self-trapped exciton emission

Yan Jun Wang Zi-Yi Zeng Ruo-Sheng Zou Bing-Suo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 247801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211024

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>

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

# 零维 $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射\*

颜俊 王子毅 曾若生<sup>†</sup> 邹炳锁

(广西大学, 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2021年5月30日收到; 2021年8月15日收到修改稿)

低维金属卤化物由于其优异的光学性能吸引了广泛的关注, 尤其是零维金属卤化物, 由于其孤立八面体的结构特性能提高辐射复合概率. 本文报道了一种零维金属卤化物  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ , 通过  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂后, 在 613 nm 处出现宽带的橙黄色发射, 当  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂浓度为 30% 时该最高光致发光量子效率可达 30.7%. 这种高效发光来源于电子与晶格的强相互作用产生的自陷激子, 进一步通过光学性能表征研究自陷激子发光的具体物理机制和能量传递过程, 单重态  $^1\text{P}_1$  上的电子态通过系间穿越过程弛豫到三重态  $^3\text{P}_1$ , 强烈的橙黄色发射来自于三重态  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  辐射复合过程. 此外,  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  具有良好的稳定性, 采用  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  为发光材料的发光二极管 (LED) 色坐标为 (0.4886, 0.4534), 色温为 2641 K, 在 LED 领域具有重要应用前景.

**关键词:** 零维, 金属卤化物, 掺杂, 自陷激子, 光学性质

**PACS:** 78.55.-m, 61.43.Gt, 68.55.Ln

**DOI:** 10.7498/aps.70.20211024

## 1 引言

三维 (3D) 卤化铅钙钛矿, 以  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  或  $\text{I}$ ) 为代表的钙钛矿材料, 由于其优良的光电性质, 比如接近 100% 的光致发光量子效率、窄的半峰宽、宽的色域和高的吸收系数等光电特性而受到广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 由于铅基钙钛矿的毒性和不稳定性限制了该类材料的进一步应用, 采用低毒性元素替换是一种合理的解决方案, 目前研究较多的是用一价离子和三价离子取代两个铅离子形成 3D 双钙钛矿  $\text{Cs}_2\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{X}_6$  ( $\text{M}^{1+} = \text{Ag}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[6-13]</sup>. 另一种取代方式为异价取代, 用  $\text{In}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  形成低维  $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{X}_9$  或  $\text{Cs}_3\text{MX}_6$  ( $M = \text{In}, \text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 金属卤化物<sup>[14-21]</sup>. 低维金属卤化物拥有

优异的光学性能, 尤其是零维 (0D) 金属卤化物. 对于 3D 钙钛矿来说, 高度互联和角共享的八面体会导致载流子大的色散, 影响其发光性能, 而 0D 金属卤化物由于是孤立的八面体, 光生载流子被局域化, 有效提高辐射复合的效率, 进而增强发光性能. 此外, 低维金属卤化物具有独特的软晶格, 电子与晶格相互作用会产生高效的自陷激子 (STEs) 发射. 最近, Xie 等<sup>[22]</sup> 报道了一种新型的 0D 全无机无铅钙钛矿  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  纳米晶体, 该纳米晶体具有蓝色发光和极好的水分稳定性. Benin 等<sup>[23]</sup> 发现此类  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  金属卤化物在室温下表现出低的光致发光量子效率, 而在极低温下才有高光致发光量子效率 (PLQY), 然而, 他们并未研究如何提升的这类金属卤化物在室温下的发光性能, 且具体的发光机理尚未阐明.

0D 金属卤化物一般具有直接带隙的能带结构, 但由于存在宇称禁戒而导致无法吸收跃迁, 进

\* 国家自然科学基金 (批准号: 22175043, 52162021) 和广西自然科学基金 (批准号: 2017GXNSFGA198005) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zengrsh@guet.edu.cn

而表现出低的光学性能,合适的离子掺杂能够打破宇称禁戒,诱导载流子吸收跃迁.  $\text{Sb}^{3+}$ 离子作为常见的掺杂离子广泛应用于金属卤化物的掺杂改性<sup>[24,25]</sup>. 本文通过溶剂热法合成了一种全无机无铅金属卤化物  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ , 该材料具有独特的 0D 结构, 通过  $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂改性, 实现宽带橙色发射. 通过调节  $\text{Sb}/(\text{Bi}+\text{Sb})$  的投料比, 结合相关光学性能表征, 研究了不同  $\text{Sb}/(\text{Bi}+\text{Sb})$  掺杂浓度对发光性能和结构的影响以及其发光的光物理机制和能量传递过程, 探索了这类材料在光电器件中的应用. 此研究结果为其他掺杂卤化物钙钛矿的光学性能研究和发光机理提供了参考.

## 2 实验部分

### 2.1 化学药品

氯化铷 ( $\text{RbCl}$ , Macklin, 99.9%)、氯化铋 ( $\text{BiCl}_3$ , Macklin, 99.9%)、三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Macklin, 99.9%)、盐酸 ( $\text{HCl}$ , 37 wt% in water) 和无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Macklin, 99.9%). 所有的化学试剂都没有经过进一步的提纯.

### 2.2 不同 $\text{Sb}^{3+}$ 离子掺杂浓度 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 样品的制备

采用溶剂法合成了  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  金属卤化物, 以 30% 的  $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂浓度为例, 将 3.5 mmol 的  $\text{RbCl}$ , 1.05 mmol 的  $\text{BiCl}_3$ , 0.225 mmol 的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和 5 mL 的  $\text{HCl}$  溶液密封在 25 mL 特氟隆内衬中, 随后放入不锈钢高压釜中, 在 160 °C 高温下加热 12 h, 然后缓慢冷却至室温. 将内衬中反应混合物转移到离心管中, 放入高速离心机中. 以 5000 rad/min 转速离心 5 min. 离心过后, 弃去上清液将得到的样品在 6000 rad/min 下离心 3 min 后, 最后用无水乙醇洗涤 3 次, 放入干燥箱在 60 °C 下干燥 24 h. 不同浓度的  $\text{Sb}^{3+}$ 离子掺杂根据化学式改变  $\text{Sb}/(\text{Bi}+\text{Sb})$  投料比进行调节.

### 2.3 结构和光学性能表征

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Bruker D8 Discover) 来测量晶体结构, 用紫外可见分光光度计 (PerkinElmer Instruments, Lambda 750) 测量固体粉末的吸收光谱. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250Xi) 来鉴定元素组成和化学状态. 用扫描电子显微镜

(SEM, Zeiss Sigma 500) 观察其形貌. 用能谱仪 (EDS, Oxford X-max20) 观察元素的组成和分布. 用卓立汉光 SmartFluo-QY 稳态荧光光谱仪测量光致发光 (PL)、激发光谱 (PLE). 用爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪测量荧光寿命. 采用 Horiba 荧光光谱仪测量光致发光量子效率 (PLQY).

## 2.4 LED 器件制作

该器件采用 365 nm 的 NUV-LED 芯片制作. 将合成的 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  橙色荧光粉与环氧树脂充分混合. 将得到的混合浆料涂覆在 LED 芯片表面, 最后在 60 °C 下固化 72 h, 制成 LED 器件.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同 $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂浓度的 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的结构及光学性质

#### 3.1.1 结构表征

图 1(a) 是  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  金属卤化物的晶体结构示意图,  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  晶体结构是 1 个具有两种八面体的零维结构, 每个 Bi 原子与 6 个相邻的 Cl 原子形成离散的  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  八面体或  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  共边二聚体, 而 Rb 原子填充于空间为了保持电荷平衡.  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的晶系为三角晶系, 空间群为  $P\bar{3}1C$ . 在晶格中引入  $\text{Sb}^{3+}$ 离子后, 可以取代  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$  八面体或  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  共边二聚体形成  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  八面体或  $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  共边二聚体.  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  也是一种类似的准 0D 结构, 该结构由相互交替的  $[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  共边二聚体层和  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$  八面体层组成,  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  的晶系为六角晶系, 空间群为  $P\bar{6}2m$ . 补充材料图 S1 (online) 为  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 谱图和基于此结构的理论计算的 XRD 图谱, 实验上合成样品的 XRD 部分晶面的衍射峰强度较强, 导致其他衍射峰不明显, 故对部分衍射峰和理论计算的 XRD 进行了放大处理便于进行对比, 结果表明理论计算 XRD 的衍射峰和实验合成样品的衍射峰吻合较好, 证明所合成样品的晶体结构和理论模型一致. 实验制备的样品有  $\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$  杂相生成. 图 1(b) 为不同  $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂浓度下  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的 PXRD 谱图. 结果表明, 当  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比低于 0.6 时, 其 XRD 的主衍射峰基本没有变化. 这是因为  $\text{Sb}^{3+}$ 和  $\text{Bi}^{3+}$ 的半径相差不大, 所以经过  $\text{Sb}^{3+}$ 掺杂后衍射峰并未有明显的变化. 由此可知,

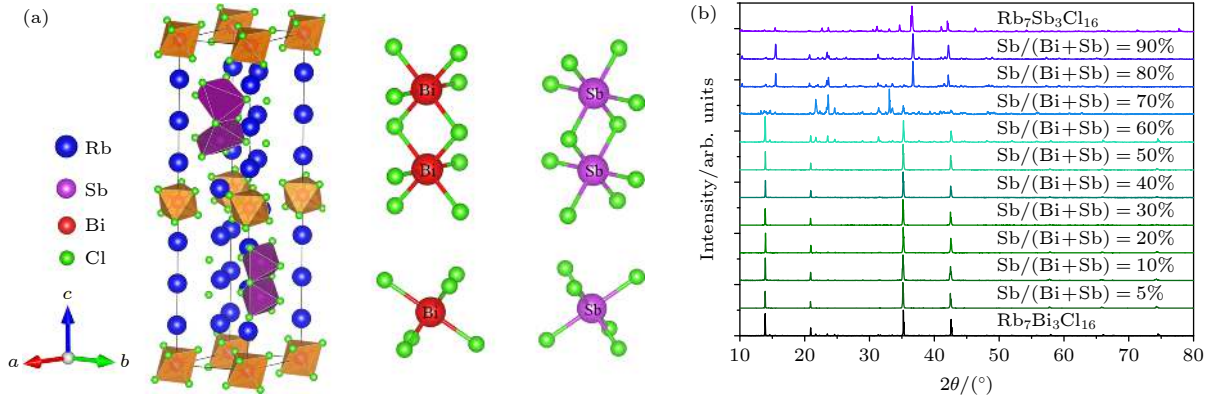


图 1 (a)  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  单晶的晶体结构及  $[\text{XCl}_6]^{3-}$  八面体和  $[\text{X}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  共边二聚体的结构图; (b) 不同  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  样品的 XRD 图谱

Fig. 1. (a) Crystal structure of  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  single crystals and the unit cell structure diagram of  $[\text{XCl}_6]^{3-}$  octahedra and  $[\text{X}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$  edge-sharing dimers; (b) XRD patterns of  $\text{Sb}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  powders with representative Sb content.

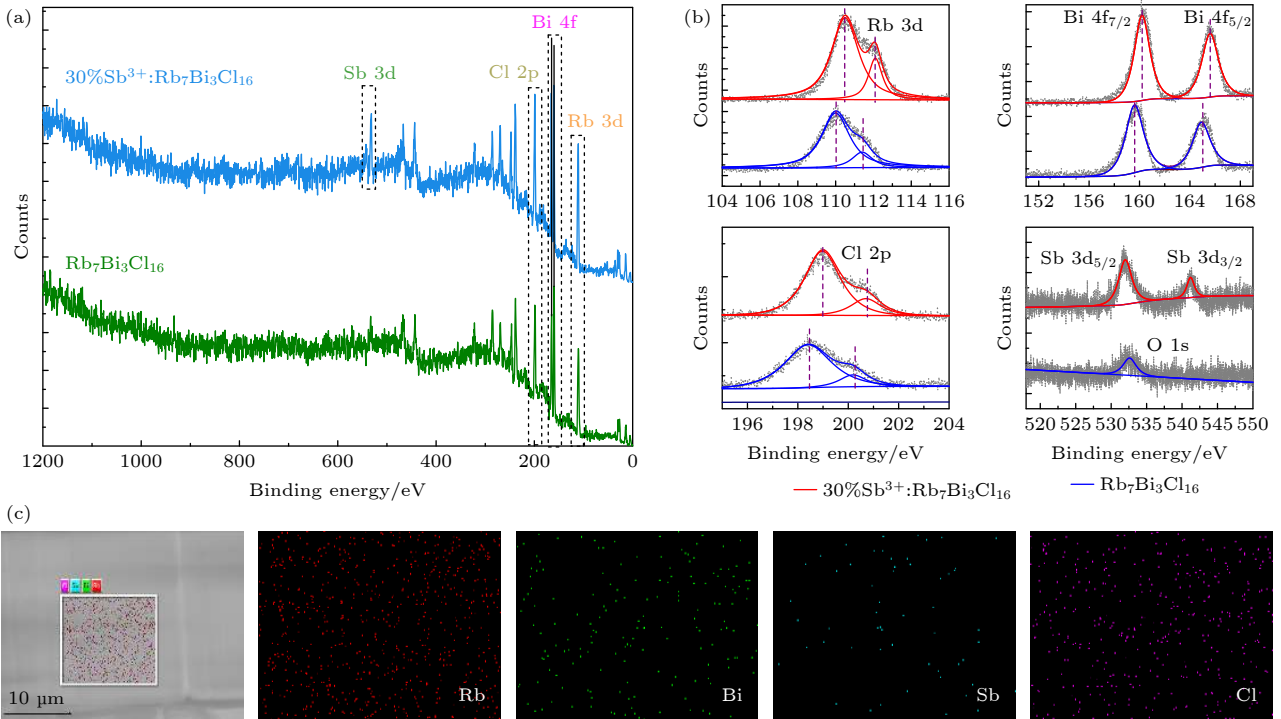


图 2 (a) 纯  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  晶体和 30%  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  晶体的 XPS 图谱; (b) Rb 3d, Bi 4f, Cl 2p 和 Sb 3d 的高分辨率 XPS 光谱; (c)  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  晶体的 SEM 表征和 Rb, Bi, Sb, Cl 元素的 EDS

Fig. 2. (a) XPS spectra of pure  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  and 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ ; (b) high-resolution XPS spectra of Rb 3d, Bi 4f, Cl 2p and Sb 3d; (c) SEM characterization of 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  and EDS mappings of Rb, Bi, Sb, Cl element.

适量  $\text{Sb}^{3+}$  离子的引入并不会改变  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的晶体结构. 当  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比超过 0.7 时, 部分晶面的衍射峰强度增强, 有些晶面的衍射峰降低. 这可能是由于结构从三角晶系向六方晶系的转变导致某些晶面的衍射峰强度增强.

图 2(a) 为纯的  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  粉末和  $\text{Sb}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  粉末的 XPS 图谱,  $\text{Sb}$  掺杂样品的 XPS 谱显示了 Rb, Bi, Cl, Sb 的特征峰, 而未掺杂样品没有

Sb 特征峰, 说明  $\text{Sb}$  掺杂的样品成功掺入  $\text{Sb}$  离子进入晶格. 在 Rb 3d, Bi 4f, Cl 2p 和 Sb 3d 的高分辨率 XPS 光谱中 (图 2(b)), 与纯  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  相比,  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  中 Rb, Bi 和 Cl 周围电子的结合能有不同程度的增大, 表明  $\text{Sb}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的电子分布更紧密. 图 2(c) 为 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的 SEM 表征和 EDS 图谱, 结果显示 Rb, Bi, Cl 和 Sb 元素均匀分布在晶格中. 图 S2 (online) 为 30%  $\text{Sb}^{3+}$ :

Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 样品所选局部区域测量的元素含量. 实际 Sb<sup>3+</sup>含量占比 4.3%, Bi<sup>3+</sup>含量占比 9%. 图 S3 (online) 为 Sb/(Sb+Bi) 投料比为 70% 时样品的 EDS 图和 SEM 表征. 结果表明, 各种元素分布均匀且 Sb<sup>3+</sup>的含量占比 10.5%, Bi<sup>3+</sup>的含量占比 2.3%. 因此, 在 Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 体系里, Bi<sup>3+</sup>的含量相比于 Sb<sup>3+</sup>含量更高时, 此时晶体的结构为三角晶系, 反之, 当 Sb<sup>3+</sup>的含量更高时, 此时晶体的结构变成六角晶系.

### 3.1.2 Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 的光学性质

为了研究了 Sb<sup>3+</sup>离子掺杂对 Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 光学性能的影响, 首先, 测量了纯 Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 的吸收光谱及其 Tauc 图 (图 S4 (online)), Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 是一种直接带隙半导体, 其光学带隙为 3.26 eV. 图 3(a) 为 30%Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 吸收的图, 其中它的吸收来自于两个不同的跃迁 (A 带吸收和 C 带吸收). Sb<sup>3+</sup>掺杂后, 样品的吸收光谱呈现出明显的变化, 图 S5(a) 是不同 Sb<sup>3+</sup>浓度掺杂 Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 的吸收图, 随着 Sb<sup>3+</sup>掺杂浓度的增加, 样品的吸收带边缘明显红移. 此外, Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 在 300—330 nm 和 350—400 nm 范围内的吸收峰更强. Sb<sup>3+</sup>的外

部电子构型是 5s<sup>2</sup>, 它有 5 个能级: 基态 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>, 三重激发态 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub> 和单重态激发态 <sup>1</sup>P<sub>1</sub>. <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 的跃迁表示 C 带, <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 的跃迁表示 A 带. 根据跃迁规律, 允许 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 跃迁, 部分允许 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁, 在电偶极跃迁能级 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>0</sub> 和 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub> 是禁止跃迁, 但可以由晶格振动诱导它们跃迁 [26]. Bi<sup>3+</sup>和 Sb<sup>3+</sup>的电子结构类似, 也有同样的跃迁机制. 所以图 S5(a) (online) 中吸收峰的位置大致一样. 由于单重态激发态比三重态具有更高的能量, 因此在 300—330 nm 和 350—400 nm 范围内的吸收峰增强归因于 Sb<sup>3+</sup>的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 跃迁和 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁, 分别对应图 3(a) 中的 C 带和 A 带. 图 3(b) 为 30% Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 的激发光谱, 图中显示该体系下样品有两个主要的激发峰, 分别在 380 nm 和 307 nm, 不同 Sb<sup>3+</sup>掺杂浓度的激发谱如图 S5(b) (online) 所示, 其激发峰基本一致, 激发光谱中观察到的两个峰 (约 307 和 380 nm) 也归因于 Sb<sup>3+</sup>的 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> 和 <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 跃迁. 不同浓度 Sb<sup>3+</sup>:Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 的 PL 光谱如图 S5(c) (online) 所示, 未掺杂的 Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 不发光, 而掺杂 Sb<sup>3+</sup>后, 样品在 613 nm 左右出现了 1 个宽带发射峰, 这是因为发光来自于 Sb<sup>3+</sup>离子.

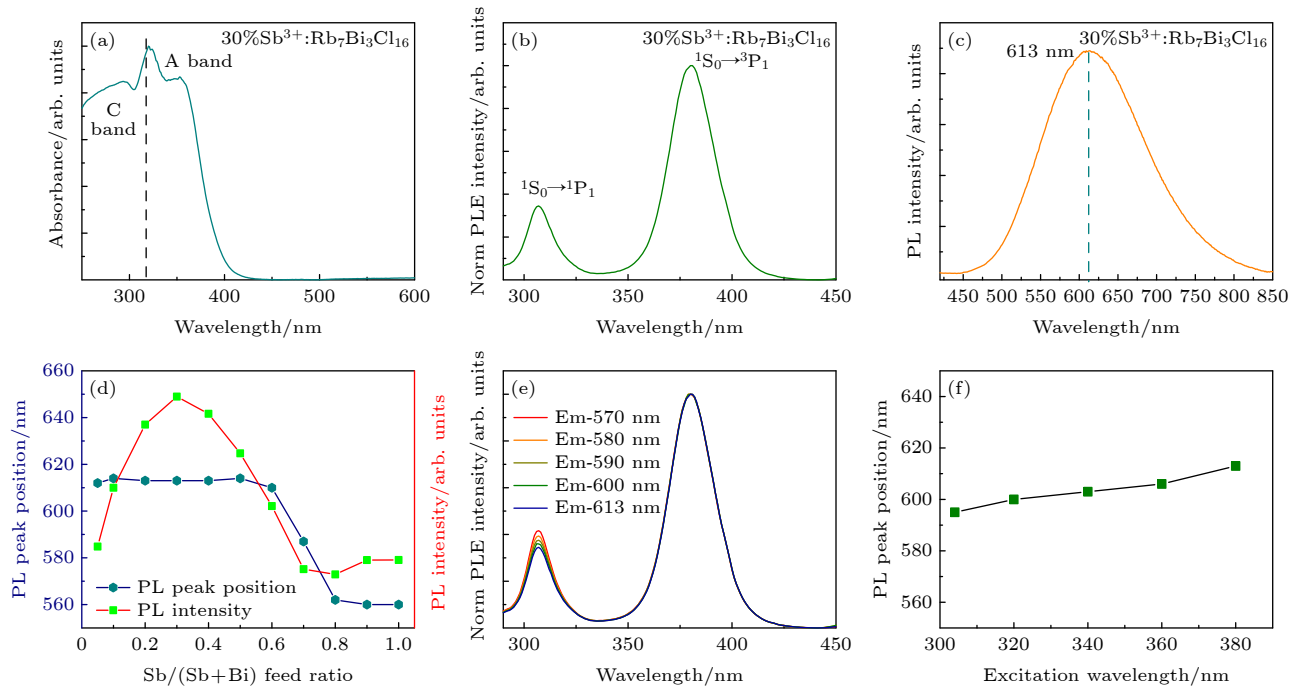


图 3 30%Sb<sup>3+</sup>离子掺杂 Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> 样品的光学性能 (a) 吸收光谱; (b) PLE 光谱 (发射波长 613 nm); (c) PL 光谱 (激发波长 380 nm); (d) 光致发光强度和峰位随 Sb<sup>3+</sup>离子掺杂浓度的变化关系; (e) 不同发射波长下测得的 PLE 光谱; (f) 不同激发波长测得的 PL 峰位变化图

Fig. 3. Optical properties of 30%Sb<sup>3+</sup> doped Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub>: (a) Absorption spectra; (b) PLE spectra (emission wavelength 613 nm); (c) PL spectra (excitation wavelength 380 nm); (d) relationship between PL intensity and peak position with Sb<sup>3+</sup> ion doping concentration; (e) PLE spectra for different PL positions; (f) changes of PL peak position measured at different excitation wavelengths.

图 3(c) 显示在 380 nm 激发下 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的 PL 光谱. PL 的谱线较宽, 在 613 nm 处强度最大, 因为  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁是被禁止的, 所以其发射来自于  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  的跃迁.  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的 PL 强度随  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比变化显著, 在这些掺杂比中 (图 S5(c) (online)), 当  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比为 30% 时发光最强, PLQY 可达 30.7% (图 S6 (online)). 随着  $\text{Sb}$  的掺杂浓度进一步提高而产生了浓度淬灭效应, 发光强度减弱. 图 3(d) 显示了不同  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂浓度 PL 强度和峰位变化的折线图, 当  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比超过 0.6 时, PL 峰位发生明显变化, 从 610 nm 蓝移到 570 nm, 进一步证实高的  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比会使  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  进行结构转变, 从三角晶系变成  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  结构的六角晶系. 值得注意的是,  $\text{Sb}/(\text{Sb}+\text{Bi})$  投料比超过 0.8 时, 其发光强度有小幅提升, 这是因为此时晶体的结构为六角晶系, 相当于是  $\text{Bi}$  掺杂  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  相当于杂质离子部分破坏了  $\text{Sb}^{3+}$  的发光, 所以  $\text{Bi}$  含量越少时, 晶体  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  越纯, 因此发光强度有小幅提升. 由于掺杂浓度的不同导致晶体发光和结构的改变, 所以导致了该体系的 PL 强度随掺杂组分改变表现出非单调演变. 图 3(e) 为 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  在 620, 610, 600, 590 和 580 nm 不同发射波长下测得的 PLE 光谱. 图 3(f) 为 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  在 308, 320, 340, 360 和 380 nm 不同激发波长下测得的 PL 峰位图. 不同激发波长下测得的发射光谱除了强度不同外, 整体的发射峰中心位置变化不大. 随着激发能量变高, 发射峰中心有从 613 nm 到 595 nm 的小幅度蓝移. 另外, 不同发射波长下测量的激发光谱基本相同, 这表明宽带发射不是由晶格缺陷或表面陷阱引起的. 样品的环境稳定性是应用于器件上非常重要的 1 个因素, 将样品放置在空气中 1 个月, 然后测量了 XRD 和 PL 光谱, 结果如图 S7 (online) 所示, 放置 1 个月后样品的 XRD 衍射峰相比于原始样品, 峰型和峰位基本没有改变, 而且也未出现新的杂质峰, PL 光谱显示, 放置 1 个月的样品 PL 强度与原始的样品 PL 强度相比只减小 5% 左右, 表明 30%  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  样品在结构上和发光上都具有良好的环境稳定性.

图 4(a) 显示了 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的激发和光致发光光谱. 从图 4(a) 中获得的宽 PL 谱 (半峰宽为 154 nm) 和大斯托克斯位移 (233 nm). 结合前文的分析, 这是自陷激子发射的典型特征. 自陷

激子发生在具有软晶格和强电子-声子耦合的材料中, 并且发射具有宽光谱和大斯托克斯位移的典型特征. 对于软晶格卤化物, 在激发态上, 光电子与晶格相互振动, 引起晶格畸变然后产生自陷激子. 在 STE 产生过程中, 激子会损失一些能量, 这些能量被称为自陷激子能 ( $E_{\text{st}}$ ). 同时基态的能量会因晶格畸变而增加, 增加的能量称为晶格变形成 ( $E_{\text{d}}$ ). STEs 的能量表示为:  $\text{ETEs} = E_{\text{g}} - E_{\text{b}} - E_{\text{st}} - E_{\text{d}}$ , 其中  $E_{\text{g}}$  为带隙能,  $E_{\text{b}}$  为激子结合能. 所以 STE 发射中会有较大的 Stokes 位移.

图 4(b) 显示了 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  在 380 nm 激发下和在 613 nm 发射下的时间分辨 PL 衰减曲线, 该曲线可以用单指数函数很好地拟合, 寿命为 6.38  $\mu\text{s}$ . 图 3(c) 是用 307 nm 激发下测的 PL 图谱, 其斯托克斯位移为 283 nm. 图 4(d) 显示了 30% $\text{Sb}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  在 380 nm 激发下和在 613 nm 发射下的时间分辨 PL 衰减曲线, 衰减曲线可以用双指数函数  $A(t) = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2)$  拟合,  $A(t)$  是 PL 强度在  $t$  时刻的随时间变化,  $\tau_1/\tau_2$  代表不同的重组过程的寿命,  $A_1/A_2$  是对应所占的比重. 快速衰减的寿命为 3.39  $\mu\text{s}$ , 缓慢衰减寿命为 9.82  $\mu\text{s}$ , 样品拟合的数据如表 1 所列, 其中  $E_{\text{x}}$  表示激发波长,  $E_{\text{m}}$  表示发射波长  $\tau_1$  为快速衰减的寿命,  $\tau_2$  为缓慢衰减的寿命,  $A_1/A_2$  分别对应所占的比重. 结合前面的分析, 观察到的单指数衰减的寿命归因于  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  跃迁, 观察到的双指数衰减的寿命归因于  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_1$  和  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  这两个跃迁, 分别对应于快衰减分量和慢衰减分量<sup>[27]</sup>. 无辐射复合时,  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_1$  的跃迁衰减速率较快, 而有辐射复合时,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  的跃迁衰减速率较慢. 图 S8 (online) 为不同  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂浓度下的  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  在 380 nm 激发下和在 613 nm 发射下的时间分辨 PL 衰减曲线, 在相同晶体结构里, 不同  $\text{Sb}^{3+}$  浓度掺杂诱导晶体发光表现出了类似的微秒级寿命的时间分辨 PL 衰减曲线, 这是由于  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂导致自陷激子发光的重要特征. 在不同的晶体结构中, 图 S9(a) (online) 显示了  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  激发和光致发光光谱, 也表现出较大的斯托克斯位移 (182 nm), 图 S9(b) (online) 显示了  $\text{Rb}_7\text{Sb}_3\text{Cl}_{16}$  在 380 nm 激发下和在 570 nm 发射下的时间分辨 PL 衰减曲线, 该曲线用双指数函数拟合, 表现出两个不同的寿命, 快速衰减的寿命为 1.52  $\mu\text{s}$ , 缓慢衰减寿命为 13.72  $\mu\text{s}$ , 相比于  $\text{Sb}^{3+}$  掺杂的  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ , 其长寿命相对较大, 而短寿命相对较小.

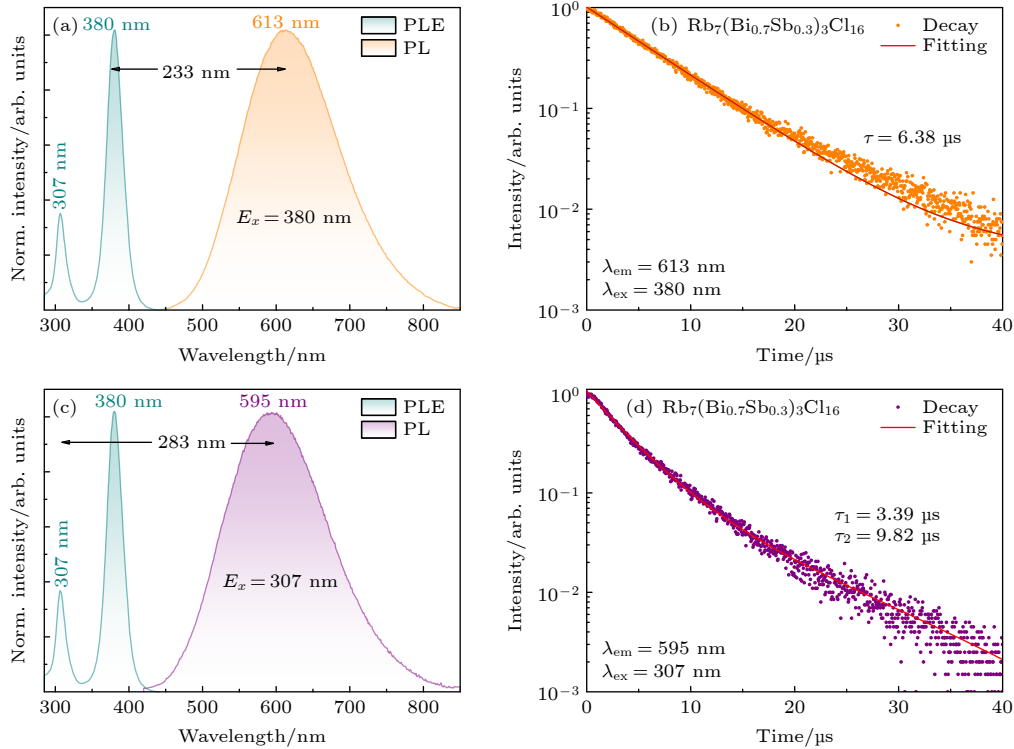


图 4 (a) 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的激发和光致发光光谱 ( $E_x = 380 \text{ nm}$ ); (b) 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  粉末 ( $E_x = 380 \text{ nm}$ ,  $E_m = 613 \text{ nm}$ ) 的 PL 衰减曲线, 橙色曲线以单指数衰减函数拟合实验数据; (c) 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  的激发光谱和光致发光光谱 ( $E_x = 307 \text{ nm}$ ); (d) 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  粉末 ( $E_x = 307 \text{ nm}$ ,  $E_m = 595 \text{ nm}$ ) 的 PL 衰减曲线, 紫色曲线以双指数衰减函数拟合实验数据

Fig. 4. (a) Excitation and photoluminescence ( $E_x = 380 \text{ nm}$ ) spectra of 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ ; (b) PL decay curves of the 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  powders ( $E_x = 380 \text{ nm}$ ,  $E_m = 613 \text{ nm}$ ), orange curve is a fit to the experimental data with a single exponential decay function; (c) excitation and photoluminescence ( $E_x = 307 \text{ nm}$ ) spectra of 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ ; (d) PL decay curves of the 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  powders ( $E_x = 307 \text{ nm}$ ,  $E_m = 595 \text{ nm}$ ), purple curve is a fit to the experimental data with a double exponential decay function.

表 1 样品的时间分辨光致发光衰减曲线拟合数据

Table 1. Fitting date of time-resolved PL decay curve of sample.

Sample	$E_m/\text{nm}$	$E_x/\text{nm}$	$\tau_1/\mu\text{s}$	$A_1$	$\tau_2/\mu\text{s}$	$A_2$
Sb/(Bi+Sb) = 30%	613	380	6.38			
	595	307	3.39	0.9139	9.82	0.1479
Sb/(Bi+Sb) = 100%	570	380	1.52	1.0905	13.72	0.0722

结合光学性能表征和理论分析, 图 5(a)—(c) 是该体系的光物理过程, 单线态  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  是禁止跃迁. 因此, 只观察到三重态  $^3\text{P}_n$  ( $n = 0, 1, 2$ )  $\rightarrow$   $^1\text{S}_0$  的跃迁. 自陷激子的发射和能量示意图如图 5(b) 所示, 由于强的晶格畸变, PL 谱表现出宽带和较大的 Stokes 位移. 虽然  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  的辐射跃迁是被禁止的, 但是单重态  $^1\text{P}_1$  的电子态通过系间窜越 (ISC) 过程弛豫到三重态  $^3\text{P}_1$ . 观察到的快衰减和慢衰减寿命进一步证实了这种单态到三重态激发态的弛豫和三重态激发态与基态的辐射复合. 所以在高能激发下, 由于单重态  $^1\text{P}_1$  上自陷激子的影响,

这可能是 30% $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  发射峰发生轻微蓝移的原因.

### 3.2 $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的 LED 器件应用

由于所制备的  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  具有 30.7% 的 PLQY 和良好的 PL 稳定性和环境稳定性, 因此制作了 LED 器件探究其在器件中的应用.  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  具有橙黄色发光, 与环氧树脂充分混合, 涂覆在商用 365 nm 的 GaN LED 芯片上, 干燥固化后得到 LED 器件. LED 设备的通电/断

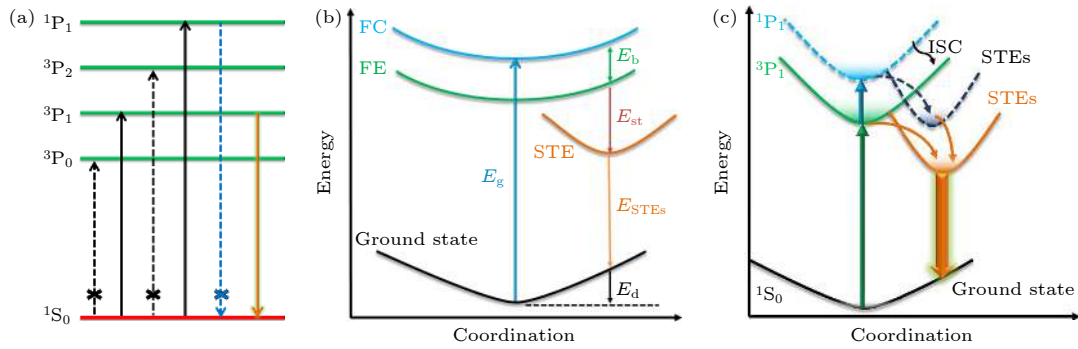


图 5 (a) 跃迁和发光过程示意图; (b) 自陷激子发射示意图; (c) 能量传递模型的示意图

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the potential energy curves as well as the transition and luminescence processes in a configuration space; (b) schematic diagram of self-trapping exciton emission; (c) schematic diagram of proposed energy-transfer model.

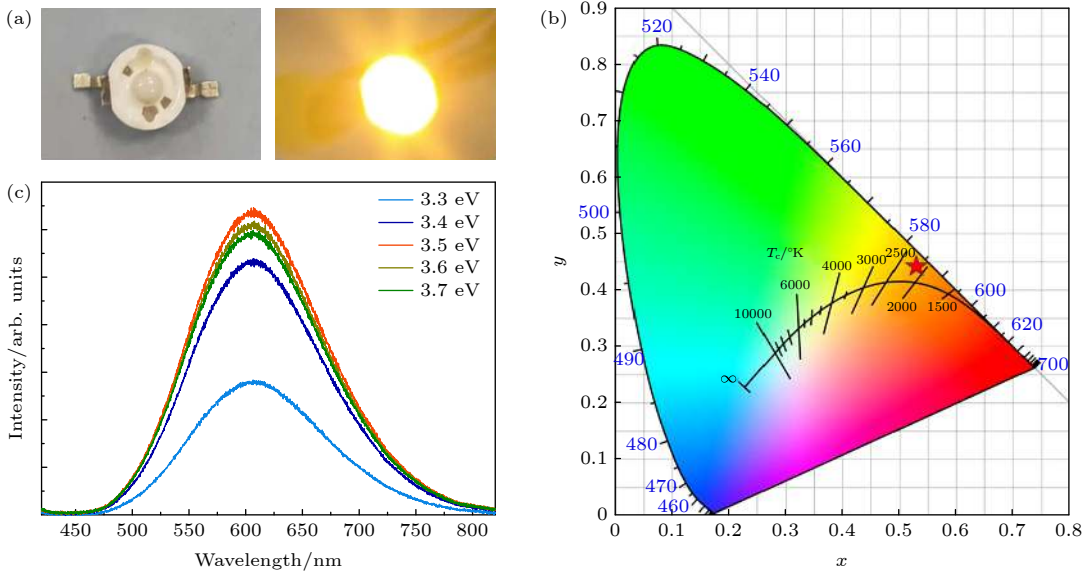


图 6 (a) LED 器件通/关电的示意图; (b) 与发射光谱对应的 CIE 色度图; (c) 基于  $30\%Sb^{3+}:Rb_7Bi_3Cl_{16}$  的 LED 的发射光谱

Fig. 6. (a) Packaging of LED device of power on/off; (b) CIE chromaticity diagram corresponding to emission spectrum; (c) emission spectrum of the LED based on  $30\%Sb^{3+}:Rb_7Bi_3Cl_{16}$ .

电效果如图 6(a) 所示. 通过计算, 得到其色坐标 (CIE1931) 为 (0.4886, 0.4534), 色温为 2641 K, 如图 6(b) 所示. 基于  $Sb^{3+}:Rb_7Bi_3Cl_{16}$  的 LED 在通电时发出明亮的橙黄色光, 对应的发射光谱如图 6(c) 所示.  $Sb^{3+}:Rb_7Bi_3Cl_{16}$  具有良好的稳定性和较低的制作成本, 有望应用于固态照明和显示等领域.

## 4 结 论

本文通过溶剂热法合成了一种直接带隙的 0D 金属卤化物  $Rb_7Bi_3Cl_{16}$ , 通过  $Sb^{3+}$  掺杂改性, 0D 金属卤化物  $Rb_7Bi_3Cl_{16}$  在 613 nm 处表现出橙黄色宽带发射, 最佳的  $Sb^{3+}$  掺杂离子浓度为 30%, PLQY 可达 30.7%. 光物理过程分析可知高效的橙

黄色发射来自于三重态  $3P_1 \rightarrow 1S_0$  辐射复合过程. 另外, 该材料制备的 LED 器件展现出良好的光电性能, 其色坐标为 (0.4886, 0.4534), 色温为 2641 K, 通电时发出明亮的橙黄色光.

## 参考文献

- [1] Akkerman Q A, Rainò G, Kovalenko M V, Manna L 2018 *Nat. Mater.* **17** 394
- [2] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [3] Wu Y, Li X, Zeng H 2019 *Acs Energy Lett.* **4** 673
- [4] Chen Y L, Tang Y W, Chen P R, Zhang L, Liu Q, Zhao Y, Huang Q, Zhang X D 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 138401 (in Chinese) [陈永亮, 唐亚文, 陈沛润, 张力, 刘琪, 赵颖, 黄茜, 张晓丹 2020 物理学报 **69** 138401]
- [5] Fan Q H, Zu Y Q, Li L, Dai J F, Wu C X 2020 *Acta Phys*



- Sin.* **69** 118501 (in Chinese) [樊钦华, 祖延清, 李璐, 代锦飞, 吴朝新 2020 物理学报 **69** 118501]
- [6] Yao M M, Wang L, Yao J S, Wang K H, Chen C, Zhu B S, Yang J N, Wang J J, Xu W P, Zhang Q, Yao H B 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901919
- [7] Liu Y, Jing Y, Zhao J, Liu Q, Xia Z 2019 *Chem. Mater.* **31** 3333
- [8] Zhou J, Rong X, Zhang P, Molokeev M S, Wei P, Liu Q, Zhang X, Xia Z 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801435
- [9] Yang S, Huang S, Wang Q, Wu R, Han Q, Wu W 2019 *Opt. Mater.* **98** 109444
- [10] Chu L, Ahmad W, Liu W, Yang J, Zhang R, Sun Y, Yang J, Li X A 2019 *Nano-Micro Lett.* **11** 16
- [11] Ke B, Zeng R, Zhao Z, Wei Q, Xue X, Bai K, Cai C, Zhou W, Xia Z, Zou B 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 340
- [12] Igbari F, Wang Z K, Liao L S 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803150
- [13] Shi W, Cai T, Wang Z, Chen O 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 141101
- [14] Tailor N K, Satapathi S 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 5243
- [15] Han P, Luo C, Yang S, Yang Y, Deng W, Han K 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 12709
- [16] Huang J, Chang T, Zeng R, Yan J, Wei Q, Zhou W, Cao S, Zou B 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2002267
- [17] Pradhan A, Sahoo S C, Sahu A K, Samal S L 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 3386
- [18] Wang X, Ali N, Bi G, Wang Y, Shen Q, Rahimi-Iman A, Wu H 2020 *Inorg. Chem.* **59** 15289
- [19] Jing Y, Liu Y, Jiang X, Molokeev M S, Lin Z, Xia Z 2020 *Chem. Mater.* **32** 5327
- [20] Liu M, Ali Löytty H, Hiltunen A, Sarlin E, Qudisia S, Smätt J H, Valden M, Vivo P 2021 *Small* **17** 2100101
- [21] Liu X, Xu X, Li B, Liang Y, Li Q, Jiang H, Xu D 2020 *CCS Chemistry* **2** 216
- [22] Xie J, Huang Z, Wang B, Chen W, Lu W, Liu X, Song J 2019 *Nanoscale* **11** 6719
- [23] Benin B M, Mccall K M, Wörle M, Morad V, Aebli M, Yakunin S, Shynkarenko Y, Kovalenko M V 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 14490
- [24] Jing Y, Liu Y, Li M, Xia Z 2021 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2002213
- [25] Jing Y, Liu Y, Zhao J, Xia Z 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7439
- [26] Li J, Tan Z, Hu M, Chen C, Luo J, Li S, Gao L, Xiao Z, Niu G, Tang J 2019 *Frontiers of Optoelectronics* **12** 352
- [27] Zeng R, Bai K, Wei Q, Chang T, Yan J, Ke B, Huang J, Wang L, Zhou W, Cao S, Zhao J, Zou B 2021 *Nano Res.* **14** 1551

# Zero-dimensional $\text{Sb}^{3+}$ doped $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ metal halides with triplet self-trapped exciton emission\*

Yan Jun   Wang Zi-Yi   Zeng Ruo-Sheng<sup>†</sup>   Zou Bing-Suo

(School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(Received 30 May 2021; revised manuscript received 15 August 2021)

## Abstract

Low-dimensional metal halides have attracted extensive attention due to their excellent optical properties, especially zero-dimensional metal halides, which can improve the radiation recombination probability due to the characteristics of their isolated octahedral structures. In this paper, we report a zero-dimensional metal halide  $\text{Sb}^{3+}$  doped  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  with a broadband orange-yellow emission at 613 nm. When the  $\text{Sb}^{3+}$  doping concentration is 30%, the highest photoluminescence quantum yield of the system reaches 30.7%. This high-efficiency luminescence is derived from the self-trapped excitons generated by the strong interaction between electrons and the crystal lattice. The specific physical mechanism and energy transfer process of self-trapped exciton luminescence are further studied through characterizing the optical performances. The electronic states in the singlet  $^1\text{P}_1$  level are relaxed to the triplet  $^3\text{P}_1$  via an intersystem crossing process, and the strong orange-yellow emission comes from the triplet state  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  radiation recombination process. In addition,  $\text{Sb}^{3+}$  doped  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  has satisfactory environmental stability, the  $\text{Sb}^{3+}:\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ -based light-emitting diodes (LED) are fabricated here in this work, and the color coordinates and correlated color temperature of the LED are (0.4886, 0.4534) and 2641 K, respectively. The highly efficient and stable  $\text{Sb}^{3+}$  doped  $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$  is expected to be used in solid-state lighting and display fields.

**Keywords:** zero dimensional, metal halides, doping, self-trapped exciton, optical properties

**PACS:** 78.55.-m, 61.43.Gt, 68.55.Ln

**DOI:** 10.7498/aps.70.20211024

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 22175043, 52162021) and the Guangxi Natural Science Foundation, China (Grant No. 2017GXNSFGA198005).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zengrsh@guet.edu.cn](mailto:zengrsh@guet.edu.cn)