【光电工程 / Optoelectronic Engineering】

$A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的荧光特性

刘泽向^{1,2}, 周 勃², 方绍帆², 时玉萌²

1) 深圳大学物理与光电工程学院, 广东深圳 518060; 2) 深圳大学微纳光电子学研究院, 广东深圳 518060

摘 要: 自陷激子发光是金属卤化物钙钛矿荧光材料中一种常见的发光行为, 晶格的变形能力对其自陷态发光有显著影响. 以 Sb^{3+} 掺杂的 0 维无机钙钛矿 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 为研究对象, 利用 X 射线衍射、荧光光谱以及拉曼光谱等手段对其表征分析, 研究阳离子半径变化导致的 $[\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}/[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体变形对荧光特性的影响. 研究表明, 当阳离子半径减小时, 材料的晶面间距变小, 带隙增大, 激发光谱发生蓝移. 同时, 材料的电声耦合作用增强, 非辐射复合过程增强, 斯托克斯位移增大, 谱线增宽, 光谱发生红移, 光致发光量子产率降低. 研究结果对钙钛矿自陷态发光的调控提供了有效途径.

关键词: 固体发光; 自陷激子; 自陷激子发光; 无铅钙钛矿; 阳离子调控; $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$); 光致发光调控; 电声耦合作用; 姜-泰勒畸变; 0 维钙钛矿

中图分类号: O472⁺. 3; O482. 31

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2021.03239

Fluorescence properties of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$)

LIU Zexiang^{1, 2}, ZHOU Bo², FANG Shaofan², and SHI Yumeng²

1) College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

2) Institute of Microscale Optoelectronic, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: The photoluminescence of self-trapped excitons is a common luminescence behavior of metal halide perovskite fluorescent materials. The ability of Lattice deformation has a significant impact on its self-trapped exciton luminescence. The 0-dimensional inorganic perovskite $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) doped with Sb^{3+} is characterized by X-ray diffraction, fluorescence spectroscopy and Raman spectroscopy. The effect of octahedral deformation of $[\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}/[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ due to cation radius change on the fluorescence properties is investigated. The decrease of the cation radius causes the decrease of the interplanar spacing of material, the increase of band gap and the blue shift of the excitation spectrum. At the same time, the electro-acoustic coupling effect of material is enhanced, then the non-radiative recombination process is enhanced, the Stokes shift increases, the spectral line broadens, the spectrum red shift happens, and the photoluminescence quantum yield decreases. This paper provides an effective way to regulate the self-trapped excitons luminescence of perovskites.

Key words: solid state luminescence; self-trapped exciton; the photoluminescence of self-trapped excitons; lead-free perovskites; regulation of cation; $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$); photoluminescence tuning; electro-acoustic coupling; Jahn-Teller distortion; 0-dimensional perovskites

Received: 2021-01-26; Accepted: 2021-03-01

Foundation: National Natural Science Foundation of China (61874074); Science and Technology Project of Shenzhen (JCYJ20170817101100705); Key Project of Department of Education of Guangdong Province (2016KZDXM008); Shenzhen Peacock Project Team Project (KQTD2016053112042971)

Corresponding author: Professor SHI Yumeng. E-mail: yumeng.shi@szu.edu.cn

Citation: LIU Zexiang, ZHOU Bo, FANG Shaofan, et al. Fluorescence properties of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2021, 38(3): 239-244. (in Chinese)

金属卤基钙钛矿 (metal halide perovskites, MHPs) 材料通常具有 ABX_3 结构, 其中, 一价 A 位阳离子填充在 $[BX_6]$ 八面体组成的结构框架内, 对结构起到支撑作用^[1]. 该类材料的能级主要来自 $[BX_6]$ 八面体, 而 A 位阳离子与 $[BX_6]$ 八面体为库伦作用, 能量较大, 不会对能级产生直接影响^[2]. 不同半径的 A 位阳离子对结构的支撑能力有所差异, 导致 $[BX_6]$ 八面体的拉伸与收缩, 引起钙钛矿带隙的增大或缩小^[3]. 铅基卤化物钙钛矿具有优异的光电特能, 但铅离子的毒性制约了其应用前景^[4]. 近年来, 以一价和三价、空位和三价, 以及空位和四价金属阳离子的组合代替二价铅阳离子的方法获得了复合 B 位阳离子的双钙钛矿结构^[5-6]. 相比传统铅基钙钛矿, 有超过 26 种金属离子都可形成双钙钛矿结构, 极大地丰富了钙钛矿能带结构的自由度^[7-8]. 其中, 铟基双钙钛矿凭借其直接带隙宽和湿热稳定性好作为荧光基质材料被广泛研究^[9].

$[BX_6]$ 八面体的连接方式决定了钙钛矿的维度. 例如, 在 $Cs_2AgInCl_6$ 中, 各八面体间顶角相互连接构成 3 维立方结构; 在 $CsCuCl_3$ 中, 各八面体沿一个方向以面相互连接形成一维结构; $Cs_3Bi_2Br_9$ 中, 空位和 2 个三价离子沿着 111 面交替排列形成二维结构^[10-14]; $Cs_2NaInCl_6$ 是 3 维结构的立方相双钙钛矿, 将其结构中的钠离子用空位替代, 同时将一个氯离子用中性的 H_2O 分子代替, 得到 0 维的 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ 双钙钛矿^[9, 15]. 夏志国等^[16] 制备了 Sb^{3+} 掺杂的 $Cs_2InCl_5H_2O$ 双钙钛矿, 这种材料可以实现光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 高达 95.5% 的宽谱黄色荧光发射, 良好的热稳定性使其在白光发光二极管 (light-emitting diode, LED) 应用领域展现出优势.

在金属卤化物钙钛矿中, 八面体结构由 B 位阳离子和卤素构成. 卤素的电负性远大于 B 位阳离子, 导致形成键能相对较小的外轨型配合物, 晶格容易产生形变. 因此, 卤化物钙钛矿为软晶格的半导体材料^[17]. 在这类软晶格材料中存在着一种有别于带隙或色心发光的荧光发射方式. 在激发过程中, 中心原子激发态能量传递到一个近邻的轨道上, 产生自陷态的空穴和电子, 即自陷激子. 由于姜-泰勒效应 (Jahn-Teller effect), 这个过程中导致 $[BCl_6]$ 八面体发生畸变^[18]. 在电子与空穴发生复合时, 八面体畸变消除. 在发生辐射跃迁复合, 即产生光子的过程中, 需要为八面体的变形提供一部分

能量, 因此激发光的能量与发射光的能量差别较大, 即具有较大的斯托克斯位移^[19-20]. 同时, 八面体在消除畸变的过程中, 会耦合振动能级的能量, 导致半峰宽较宽. 本研究旨在研究 $[BCl_5H_2O]^{2-}$ 八面体的收缩对 $A_2InCl_5 \cdot H_2O: Sb^{3+}$ ($A = Cs, Rb, K$) 自陷激子 (self-trapped exciton, STE) 荧光行为的影响, 通过将 A 位的 Cs 离子替换成较小半径的 Rb 离子和 K 离子来减少晶体的晶胞参数, 压缩 $B-Cl$ 或 $B-O$ ($B = In, Sb$) 的键长, 改变 $[BCl_5H_2O]^{2-}$ 八面体的收缩程度. 通过测量材料的荧光光谱和 PLQY 值, 发现随着阳离子半径的减小, 荧光发射峰发生红移, 谱线半高宽增大, 电声耦合作用加强, 晶格弛豫加剧, 非辐射复合过程占比开始增加, PLQY 降低.

1 样品制备与表征

1.1 $A_2InCl_5 \cdot H_2O: Sb^{3+}$ 的制备

将氯化铟 ($InCl_3$) 和氯化铯 ($CsCl$) 分别与氯化铷 ($RbCl$) 和氯化钾 (KCl) 溶于去离子水, 再滴加适量氯化锑 ($SbCl_3$) 溶液, 加热使其完全溶解, 通过缓慢降温析晶的方法生长锑 (Sb) 掺杂的 $A_2InCl_5 \cdot H_2O: Sb^{3+}$ ($A = Cs, Rb, K$) 晶体.

1.2 材料的表征

粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 结果由 X 射线衍射仪 (D2 phaser, 德国 Bruker AXS 公司) 得到, 铜 $K\alpha$ 射线 (波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). 激发光谱、发射光谱和 PLQY 由带积分球的荧光光谱仪 (FS5, 英国爱丁堡公司) 测量得到. 采用激光波长为 532 nm 的拉曼光谱仪进行拉曼光谱检测.

2 结果与讨论

将 3.36 g 的 $CsCl$ 、2.21 g 的 $InCl_3$ 与 5 mL 的水混合加热到 90 $^{\circ}C$, 再以 1.5 $^{\circ}C/h$ 的速率降到室温, 得到 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ 晶体, 结构如图 1. 由图 1 可见, 该晶体属于 $Pnma$ 对称结构, 每一个 $[InCl_5H_2O]^{2-}$ 八面体都独立存在. 在合成过程中将少量 In 源替换成同摩尔的 Sb 源, 得到 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O: Sb^{3+}$ 晶体. 图 2 为 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O: Sb^{3+}$ 的 XRD 图谱与 $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ 标准卡片. 由图 2 可见, 由于 Sb^{3+} 掺杂量小, 且 Sb^{3+} 与 In^{3+} 的半径非常接近, 超出 XRD 的探测极限, 掺杂样品的 XRD 结果与标准

图1 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构Fig. 1 The structure of $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 图2 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 的 XRD 图谱与
 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 标准卡片Fig. 2 The XRD pattern of $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ and
the standard card of $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

卡片未见明显差别。

然而, 掺杂少量 Sb^{3+} 后, 样品的荧光光谱发生了显著变化, 如图 3. 在 $\lambda = 310 \text{ nm}$ 激发光照射下, Sb^{3+} 掺杂样品的发光峰在 600 nm 附近, 谱线半高宽超过 150 nm , 荧光强度明显增强. 掺杂样品呈现出非常强的荧光发射, 斯托克斯位移和光谱展宽都较大, 符合 STE 发光的特征。

图3 Sb^{3+} 掺杂前后 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的荧光光谱Fig. 3 The fluorescence spectrums of $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
with and without Sb^{3+} doping

采用相同方法制备 $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 和 $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体. 在制备 $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 时, 将反应所需的 RbCl 用 CsCl 或 KCl 部分替代, 可获得具有混合阳离子的 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 或 $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体. 采用粉末 XRD 仪对 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 样品进行分析, 结果如图 4. 其中, 右侧小图为左边荧光照片在 $2\theta = 14^\circ \sim 16^\circ$ 处的局部放大. 由图 4 可见, 各样品的 XRD 衍射峰均具有窄半峰宽及高衍射强度的特性, 说明制备的样品结晶性良好. 各样品的衍射峰均对应于 $Pnma$ 空间群, 但随着阳离子从大离子半径的 Cs^+ 逐渐变到较小离子半径的 K^+ , 样品的衍射峰向高角度偏移, 说明随着阳离子半径的变小, 晶体维持了原有的对称性, 但晶胞参数随着阳离子半径的减小而显著降低. 由于这种混合阳离子的钙钛矿样品是以固溶体的形式存在, 因此, 两种阳离子之间的摩尔比和晶格常数之间存在线性相关. 由维加德定理可得, 混合阳离子样品 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 中 $x = 0.25$ ($\Delta x = 0.03$), $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 中 $x = 0.11$ ($\Delta x = 0.03$).

图4 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的
XRD 图谱及其晶体在 302 nm 紫外灯照射下的荧光照片Fig. 4 The XRD patterns of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$
($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) and fluorescence photographs of
its crystals under 302 nm ultraviolet lamp

文献[16]研究表明, 掺杂的 Sb 摩尔比为 1% 左右时, $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 晶体的 PLQY 值最强. 因此, 将 Sb 的掺杂摩尔比固定为 1%, 研究不同阳离子对 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 荧光特性的影响. 如图 5, 随着阳离子半径的变小, 样品的发光呈明显的红移趋势. $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs},$

Rb, K) 的发光中心从 600 nm 附近 ($A = \text{Cs}$) 移至 680 nm 附近 ($A = \text{K}$), 样品发光峰的半峰宽也随着红移过程而变宽. 相对的, 样品的激发峰发生略微蓝移, 其斯托克斯位移从 1.95 eV 增至 2.65 eV. 同时, 样品的荧光强度逐渐降低.

图 5 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的激发和发射光谱

Fig. 5 The excitation and emission spectrums of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$)

由于较软的晶格以及较大的电声耦合作用, 金属卤化物钙钛矿常表现出宽谱发射, 这源自八面体畸变导致的自陷态发射^[21]. 当受到激发时, 在大电声耦合作用下, 光生载流子会引起周期性势场发生局部畸变, 在电子出现区域形成束缚该电子的势能阱, 这种束缚作用称为电子的自陷作用, 产生的电子束缚态称作自陷态. 该区域离子的某些简并电子态受振动的影响, 对称性发生改变而发生退简并, 此即姜-泰勒效应^[22]. 电子态对称性的改变通常意味着配位键键长发生变化, 即晶格变形(姜-泰勒畸变)^[22]. 由于激子和晶格相互作用引起的瞬态弹性姜-泰勒畸变会导致原子核坐标改变以及激子能量耗散, 并带来宽谱发射和大斯托克斯位移^[23]. 自陷态发光过程如图 6. 由图 6 可见, 受到激发光照射, 电子从价带跃迁至导带, 再被束缚到带隙中的自陷能级中, 实现自陷激子发光, 因此光子能量远低于带隙.

对于 0 维钙钛矿 $A_2\text{InX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 而言, $[\text{InX}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体相对独立, 其晶体结构和带隙主要受卤族元素的影响. 而 A 位

图 6 自陷态发光过程示意图

Fig. 6 The schematic diagram of self-trapped state emission process

阳离子通过改变晶格间距间接影响八面体的晶格环境, 使晶格振动的强度发生变化, 电声耦合作用强度随之发生改变, 进而影响激发态下的晶格扭曲^[24]. 图 7 为 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的拉曼光谱. 由图 7 可见, 随着阳离子半径减小, $[\text{InCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体中 In—O 键的伸缩振动频率随阳离子半径的减小而增大 ($\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 为 307 cm^{-1} ; $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 为 343 cm^{-1} ; $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 为 367 cm^{-1}), 这意味着 In—O 键所对应振动能级增高. 随着阳离子半径减小, In—Cl 键的伸缩振动频率 ($260 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) 变大, 处于高振动能级的伸缩振动逐渐处于优势地位. 这是由于小半径的阳离子对结构的支撑能力下降, 晶体的晶格常数减小, 八面体的体积被略微压缩. 在此过程中, 晶格能增加, 离子键增强, 其振动所消耗的能量增多. 这种结构上的变化对 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的荧光特性有明显影响.

当电子处于激发态时, 在 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的 $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体处发生姜-泰勒畸变, 形成自陷激子, 从而实现自陷激子发光. 在 $300 \sim 350 \text{ nm}$ 附近的两个分裂激发中心都源自 Sb^{3+} 的 $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$ 跃迁. 这种分裂是由姜-泰勒畸变导致的晶格振动造成的^[17]. 当 A 位阳离子由 Cs^+ 替换为 Rb^+ 再替换为 K^+ 时, 离子半径逐渐减小, $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体被压缩, 能级分裂减弱. 同时, $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体的压缩导致电声耦合作用增强, 跃迁过程中的能量损耗增加, 斯托克斯位移增大, 光谱发生红移, 非辐射复合过程增加, PLQY 由 $\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 的 87% 左右降到 $\text{K}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ 的 4% 左右, 如图 8.

图7 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的拉曼光谱Fig. 7 The Raman spectra of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 图8 激发光波长为 310 nm 时, $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的荧光量子产率Fig. 8 The PLQY of $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) when the wavelength of excitation is 310 nm

结 语

全无机 0 维钙钛矿 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的 $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体相对独立, 处于激发状态时更易发生畸变, 实现自陷态发光. 通过改变阳离子半径可间接调控 $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体的畸变能力, 进而改变 $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的荧光特性. 随着阳离子半径的减小, 晶格间距减小, $[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 八面体收缩, 电声耦合作用增强, 荧光峰位发生红移, 光谱半高宽增大, 材料的 PLQY 值降低. 研究结果为其他无机卤化物钙钛矿发光性能的调控提供了参考, 有助于加深人们对于卤化物钙钛矿自陷态发光过程的认识.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61874074); 深圳市科技计划资助项目 (JCYJ201708171011001100705); 广东省教育厅 (重点) 资助项目 (2016KZDXM008); 深圳市孔雀计划团队资助项目 (KQTD2016053112042971)

作者简介: 刘泽向 (1996—), 深圳大学硕士研究生. 研究方向: 无铅钙钛矿制备及其荧光特性调控. E-mail: 1800282014@email.szu.edu.cn

引 文: 刘泽向, 周 勃, 方绍帆, 等. $A_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Sb}^{3+}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) 的荧光特性 [J]. 深圳大学学报理工版, 2021, 38(3): 239-244.

参考文献 / References:

- [1] FU Yongping, ZHU Haiming, CHEN Jie, et al. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(3): 169-188.
- [2] 霍成学, 王子明, 李晓明, 等. 低维金属卤化物钙钛矿: 一种微腔激光材料 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 120-131.
HUO Chengxue, WANG Ziming, LI Xiaoming, et al. Low-dimensional metal halide perovskites: a kind of micro-cavity laser materials [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 120-131. (in Chinese)
- [3] 郭镇域, 周欢萍. 钙钛矿组分和结构设计及其发光二极管器件性能研究进展 [J]. 化学学报, 2021, 79(3): 223-237.
GUO Zhenyu, ZHOU Huanping. Research progress of composition and structure design in perovskites for high performance light-emitting diodes [J]. Acta Chimica Sinica, 79(3): 223-237. (in Chinese)
- [4] NING Weihua, GAO Feng. Structural and functional diversity in lead-free halide perovskite materials [J]. Advanced Materials, 2019, 31(22): e1900326.

- [5] ZHAO Xingang, YANG Dongwen, REN Jichang, et al. Rational design of halide double perovskites for optoelectronic applications [J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1662-1673.
- [6] GHOSH S, PRADHAN B. Lead-free metal halide perovskite nanocrystals: challenges, applications, and future aspects [J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(3): 300-312.
- [7] FAN Qianqian, BIESOLD-MCGEE G V, XU Qunna, et al. Lead-free halide perovskite nanocrystals: crystal structures, synthesis, stabilities, and optical properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(3): 1030-1046.
- [8] IGBARI F, WANG Zhaokui, LIAO Liangsheng. Progress of lead-free halide double perovskites [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(12): 1803150.
- [9] HAN P, MAO X, YANG S, et al. Lead-free sodium-indium double perovskite nanocrystals through doping silver cations for bright yellow emission [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17231-17235.
- [10] LIU Ying, JING Yuyu, ZHAO Jing, et al. Design optimization of lead-free perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$: bi nanocrystals with 11.4% photoluminescence quantum yield [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(9): 9b00410.
- [11] HIROTSU S. Jahn-Teller induced phase transition in CsCuCl_3 : structural phase transition with helical atomic displacements [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977, 10(7): 967-985.
- [12] ZHANG Jian, YANG Ying, DENG Hui, et al. High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9294-9302.
- [13] BASS K K, ESTERGREEN L, SAVORY C N, et al. Vibronic structure in room temperature photoluminescence of the halide perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 56(1): 42.
- [14] YANG Bin, CHEN Junsheng, HONG Feng, et al. Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(41): 12471-12475.
- [15] GE Qiuyue, ZHENG Renji, LIN Jia, et al. $\text{Cs}_2\text{InCl}_5(\text{H}_2\text{O})$: a moisture-stable defective double halide perovskite analogue with broadband emission [J]. *Materials Letters*, 2020, 277: 128280.
- [16] JING Yuyu, LIU Ying, JIANG Xingxing, et al. Sb^{3+} dopant and halogen substitution triggered highly efficient and tunable emission in lead-free metal halide single crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(12): 5327-5334.
- [17] LIU Liang, LU Wenchong, CHEN Nianyi. On the criteria of formation and lattice distortion of perovskite-type complex halides [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(5): 855-860.
- [18] NEUKIRCH A J, ABATE I I, ZHOU Liujiang, et al. Geometry distortion and small polaron binding energy changes with ionic substitution in halide perovskites [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(24): 7130-7136.
- [19] LI Shunran, LUO Jiajun, LIU Jing, et al. Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [20] 徐士杰. 黄-里斯因子及其在阐释固体有关光学性质的关键作用[J]. *物理学报*, 2019, 68(16): 166301.
XU Shijie. Huang-Rhys factor and its key role in the interpretation of some optical properties of solids [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(16): 166301. (in Chinese)
- [21] LUO Jiajun, WANG Xiaoming, LI Shunran, et al. Efficient and stable emission of warm-white light from lead-free halide double perovskites [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 541-545.
- [22] 许少鸿. 固体发光[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
XU Shaohong. Solid state luminescence [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [23] WANG Xiaoming, MENG Weiwei, LIAO Weiqiang, et al. Atomistic mechanism of broadband emission in metal halide perovskites [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019: 501-506.
- [24] 周国君. 金属卤化物(类)钙钛矿发光材料的制备、光色调控与机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
ZHOU Guojun. Study on the synthesis, photoluminescence tuning, and mechanism of metal halide perovskite and perovskite-type luminescence materials [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019. (in Chinese)

【中文责编: 英子; 英文责编: 木柯】