

福建物构所发现卤化铅基钙钛矿量子片反常的变温带隙重整现象

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15337.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

卤化铅基钙钛矿材料由于具有高的发光量子产率、大的光吸收截面、优异的载流子输运性能以及窄带发射等优势，在太阳能电池、光电二极管和激光器等领域具有广泛应用前景，广受关注。由半导体能带结构决定的禁带宽度即带隙，作为特征参量直接影响半导体光电器件的响应特性及效率等。因此，探索卤化铅基钙钛矿材料带隙的温度依赖特性及其物理起源对该类半导体材料在光电领域中的实际应用具有重要意义。

近期，中国科学院福建物质结构研究所功能纳米结构与组装/福建省纳米材料重点实验室研究员陈学元团队发现二维CsPbBr₃量子片中出现反常的变温带隙重整现象（图1）。科研人员合成了粒径约10 nm的准三维CsPbBr₃纳米晶和仅包含两层[PbBr₆]⁴⁻八面体的二维CsPbBr₃量子片（利用X射线衍射方法计算出厚度约1 nm）（图2a-c）。由于存在强的量子限域效应及表面介电效应，相比于纳米晶，量子片在室温时的发射峰蓝移至433 nm左右（约2.85 eV）。此外，纳米晶与量子片的变温发射光谱显示出纳米晶的发射峰随温度降低（290-10 K）出现单调红移现象，而量子片则呈现先蓝移后红移现象（图2d、e）。与纳米晶相比，量子片发射峰位置随温度的反常变化体现了量子片中带隙重整的反常性。团队进一步通过对比纳米晶与量子片的变温吸收光谱发现，量子片在室温时的带隙增大至约3.12 eV，激子结合能亦陡增至约230 meV；量子片的带隙随温度降低呈现出反常的先蓝移后红移的翻转变化趋势，而纳米晶则表现出常规的单调红移趋势（图3a、b）。

温度对半导体带隙的影响可归结为热膨胀与电子-声子散射效应。前者是在绝热近似下温度引起晶格常数变化而导致的能带结构变化；后者则是温度引起晶格周期势场变化而导致的电子结构扰动，且这种扰动可以由范德瓦耳斯电子-声子散射模型来进行理论描述。对于大多数无机半导体尤其是卤化铅基

钙钛矿材料，后者的贡

献远大于前者。随着材料维度的降低，二维Cs

PbBr₃

量子片在厚度方向上出现晶格平移对称性破缺，使得量子片在二维布里渊区中的声子结构异于准三维CsPbBr₃

纳米晶在三维布里渊区中的声子结构。此外，量子片中存在强的量子限域效应及表面配体的介电效应，而这两种效应均对电子-声子散射产生影响。由此推断，与准三维纳米晶相比，二维量子片中的电子-声子散射会发生变化，并直接导致量子片带隙的温度依赖特性的变化。为进一步定量分析量子片中电子-声子散射由材料维度降低所带来的变化，科研人员利用近似简化的范德瓦耳斯

电子-声子散射模型，即玻色-爱因斯坦双振子模型来分别拟合纳米晶与量子片的带隙随温度变化曲线。拟合结果证实，与纳米晶相比，量子片中电子-光学支声子散射相对于电子-声学支声子散射的比重显著增加（图3c、d）。

综上所述，该研究在探究卤化铅基钙钛矿材料带隙的温度依赖特性方面提供了新见解，有利于推动卤化铅基钙钛矿纳米材料在光电器件领域中的应用。相关研究成果以全文形式发表在《先进科学》上，该研究得到中科院海西研究院“春苗”青年人才专项、中科院战略性先导科技专项、科技部国家重点研发专项和国家自然科学基金等项目支持。

此前，陈学元团队在卤化铅基钙钛矿材料的控制合成、电子结构和光学性能研究方面取得系列进展。首次提出一种光诱导合成钙钛矿纳米晶的新方法，实现钙钛矿纳米晶及其复合材料的原位、实时限域合成（[Nano Today](#) 2021, 39, 101179）；揭示了 Mn^{2+} 在零维钙钛矿 Cs_4PbCl_6 纳米晶中显著不同于其在 $CsPbCl_3$ 三维钙钛矿量子点中的发光特性和激发态动力学（[Adv. Sci.](#) 2020, 7, 2002210）；提出一种 Cd^{2+} 掺杂和表面钝化的双重策略来构筑高效紫外发光 $CsPbCl_3$ 纳米晶（381 nm, PLQY: 60.5%）（[Angew. Chem. Int. Ed.](#) 2021, 60, 9693-9698）。

[论文链接](#)

图1.二维CsPbBr₃量子片中出现反常的带隙随温度变化特性示意图

图2.CsPbBr₃

纳米晶 (a) 与量子片 (b) TEM图；(c) 纳米晶与量子片XRD图谱；纳米晶 (d) 和量子片 (e) 的变温发射谱及发射峰位随温度变化情况

图3.CsPbBr₃

纳米晶 (a) 和量子片 (b) 的变温吸收谱及带隙的温度依赖曲线；纳米晶 (c) 和量子片 (d) 带隙的温度依赖曲线的玻色-爱因斯坦双振子模型拟合结果

研究团队单位：福建物质结构研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发