



申请代码	
接收部门	
收件日期	
接收编号	

# 国家自然科学基金 申请书

(2024版)

资助类别：青年学生基础研究项目（博士研究生）

项目名称：有机-无机杂化半导体量子限域效应的精准调控与光物理性质研究

申请人：谷家桢

电话：13126791898

依托单位：北京大学化学与分子工程学院

通讯地址：北京市海淀区成府路292号 北京大学化学学院A918

邮政编码：100871

单位电话：62753790

电子邮箱：ceressgoo@pku.edu.cn

国家自然科学基金委员会



## 基本信息

申请人信息	姓名	谷家桢	性别	男	出生年月	1999. 03. 01	民族	汉
	国别/地区	中国			博士入学年份	2021		
	博士类别	本科直博生			博士年级	3年级		
	专业	无机化学						
依托单位信息	名称	北京大学化学与分子工程学院						
	联系人	傅永平		电子邮箱		<a href="mailto:yfu@pku.edu.cn">yfu@pku.edu.cn</a>		
	电话	62753790		网站地址		<a href="http://www.chem.pku.edu.cn/yfu">www.chem.pku.edu.cn/yfu</a>		
项目基本信息	项目名称	有机-无机杂化半导体量子限域效应的精准调控与光物理性质研究						
	英文名称	Precision Tuning and Photophysical Properties of Organic-inorganic Hybrid Semiconductor Quantum Confinement Effects						
	申请代码1	基金代码选择		申请代码2		基金代码选择		
	研究期限			研究方向		代码下的研究方向选择		
	申请资助经费							
中文关键词		杂化半导体；量子限域效应；精准调控；光物理						
英文关键词		Hybrid Semiconductor; Quantum Confinement Effect; Precision Tuning; Photophysics						

中文摘要	<p>低维卤化物钙钛矿是一类晶格在一个或多个方向上存在不连续性的有机-无机杂化半导体材料，相比传统低维材料具有量子限域效应强、界面性质丰富多变、晶体结构精细可调的优点。然而，目前研究实现钙钛矿晶格降维的手段主要利用有机间隔离子的位阻效应，难以精细控制所得结构无机晶格的维度和尺寸。我们计划从化学降维新合成方法和低维界面新奇光物理性质两个角度对低维卤化物钙钛矿进行系统性地探索。通过开发新的有机自组装网格、混合有机间隔离子、小分子模板剂辅助等化学合成调控方法，我们预期合成一系列维度、尺寸可精确调控的低维钙钛矿材料，并从晶格畸变和有机-无机界面性质角度解释晶格降维过程的微观机理。借助一系列先进的稳态和瞬态光谱方法，我们将对不同维度的低维钙钛矿材料的发光性能、激发态动力学和激子-声子相互作用进行对比和归纳，阐明维度降低对无机晶格光物理性质产生的影响。我们的研究将为低维钙钛矿半导体材料的合成制备、性质调控和光物理过程机制提供全新的化学方法和理论指导。</p>
------	---

英文摘要

Low-dimensional halide perovskite, which is an organic-inorganic hybrid semiconductor, shows multiple advantages including strong quantum confinement, rich surface interactions, and fine tunable crystal structures compared with traditional low-dimensional semiconductors. However, the dimensionality reduction method adopted by most current researches has been utilizing the steric effect of the organic spacer cations, which is an ineffective and coarse way to control over the dimensionality and size of the inorganic lattice. We plan to systematically explore new accurate chemical dimensionality reduction approaches as well as novel photophysical properties on the organic-inorganic surfaces of the low-dimensional halide perovskites. A large variety of low-dimensional perovskites with precisely tuned dimensionality and size are expected to be synthesized via new chemical approaches including self-assembling organic network, mixed spacer cation, and small-molecule templating, and the microscopic mechanism of lattice distortions and surface property evolution during the dimensionality reduction are expected to be explained. With the help of multiple steady-state and transient spectroscopic characterizations, we are able to compare the luminescent performance, excited-state dynamics, and exciton-phonon interactions under different lattice dimensionalities, giving a thorough explanation of the impacts of dimensionality reduction on the photophysical properties. Our findings are bound to provide comprehensive insights into the chemical synthesis strategies and photophysical mechanisms of low-dimensional hybrid perovskites.

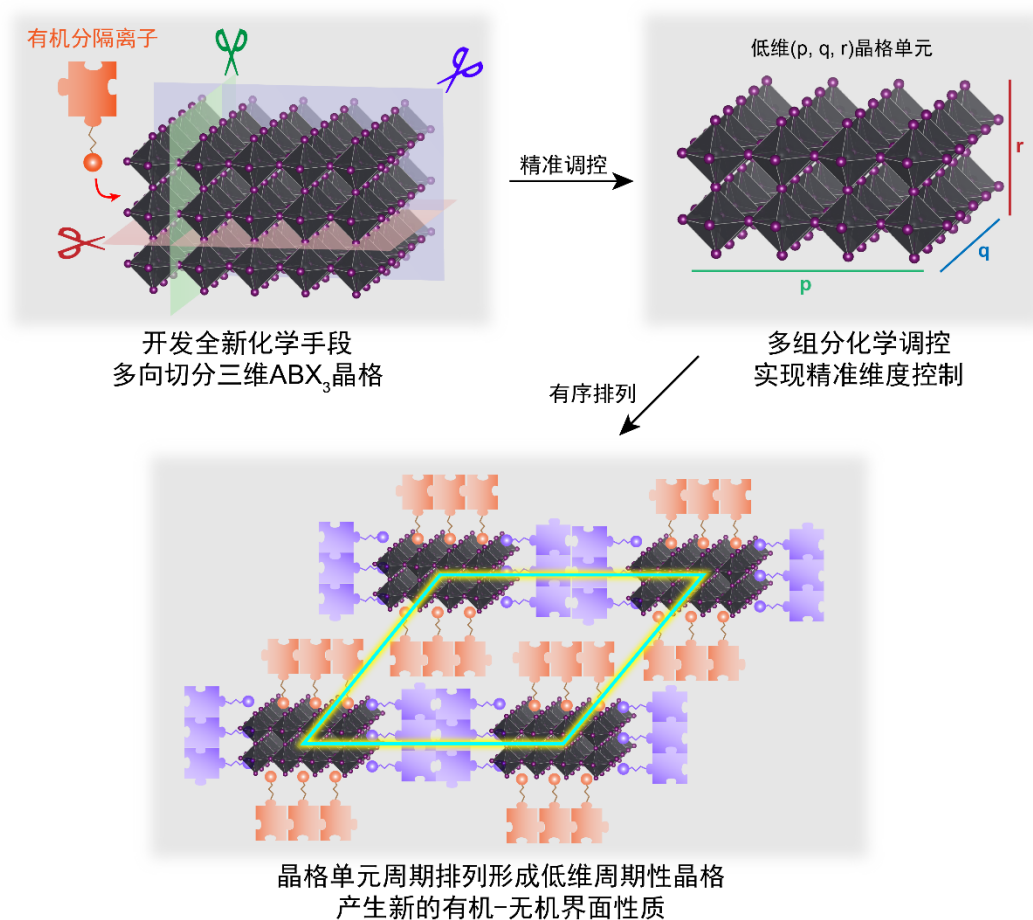
## 报告正文

参照以下提纲撰写，要求内容翔实、清晰，层次分明，标题突出。  
请勿删除或改动下述提纲标题及括号中的文字(建议 8000 字以内)。

### (一) 立项依据与研究内容：

1. 项目的立项依据（研究意义，以及对本研究领域现状的梳理和总结。附主要参考文献目录）；

近年来，低维半导体材料如石墨烯、过渡金属硫族化合物、二维钙钛矿等材料以其独特的光电性质吸引了越来越多的关注。与传统的三维半导体材料如Si、GaAs等相比，低维材料的晶格往往在一个或多个方向上存在不连续性，并形成层状、链状或点状的低维晶格特征。晶格维度的降低过程会导致材料的性质出现一系列的变化，并使其表现出许多传统三维半导体材料所不具有的特性：一方面，晶格在特定维度上的不连续性打破了原有晶格的周期性，限制了其中载流子的运动并表现出量子限域效应，导致能带结构改变并出现各向异性；另一方面，维度降低的过程往往伴随着新的界面的产生，使界面处的化学键、晶体结构、电子结构发生一系列的重组从而表现出与原有晶格完全不同的新性质。在一系列低维材料中，低维杂化钙钛矿由于其有机-无机杂化的特性表现出相比其他无机层状材料更加丰富的性质。除了上述量子限域效应和界面晶格重组外，低维杂化钙钛矿中有机离子的存在还为晶格引入了额外的有机基团-无机晶格相互作用，为我们借助化学手段精细调节无机晶格的晶体结构和电子结构提供了新的切入点。然而，目前关于低维杂化钙钛矿的维度控制和光物理性质调控的研究仍不充分，我们希望**通过探索多种化学手段对低维钙钛矿晶格维度的精细调控作用，合成全新的低维卤化物钙钛矿结构，并通过一系列先进的结构和光谱表征手段理解降维过程中无机晶格光物理性质的变化及其微观机理，从而拓展人们对低维材料的精细维度控制和光物理性质调控的了解。**研究思路如图1所示。



**图1.** 本项目研究思路示意图。通过有机自组装网络、混合间隔离子、小分子模板剂辅助等化学降维方法上的创新，合成一系列维度精准可控的低维有机-无机杂化钙钛矿材料，探索降维过程中有机-无机界面演变带来的新奇光物理性质。

目前，有机-无机杂化钙钛矿中的降维主要通过有机离子的位阻效应来实现。三维(3D)钙钛矿 $ABX_3$ 结构中离子的相对大小受到Goldschmidt容忍因子 $t = (r_A + r_X)/\sqrt{2}(r_B + r_X)$ 的限制，当A位离子体积过大时，原晶格中X离子形成的切角立方体空隙将不再能容纳大尺寸的A位离子，从而诱导二维(2D)钙钛矿结构的形成。早在1996年，D. Mitzi就系统性报道了由长链烷基铵取代3D钙钛矿A位的甲铵离子所形成的一系列二维钙钛矿结构 $(C_4H_9NH_3)_2MI_4$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ )<sup>1</sup>，直至目前长链烷基铵 $C_4H_9NH_3^+$ 仍然是研究2D钙钛矿光物理性质的常用参考结构之一。D. Thorn, D. Mitzi和G. Papavassiliou的一系列工作<sup>1-3</sup>通过调节大尺寸有机铵和A位甲铵离子的比例实现了对无机层厚度的调控，并研究了不同厚度的2D钙钛矿对能带结构和光谱的影响。近年来随着低维材料的兴起，许多新奇的2D钙钛矿结构进入人们的视野，如H. Karunadasa课题组报道的(110)型锯齿状2D钙钛矿<sup>4</sup>和交替层间异质结构<sup>5</sup>、E. Sargenti课题组报道的一系列具有高晶格畸变的Ge 2D钙钛矿结构<sup>6</sup>、L. Dou课题组报道的2D钙钛矿Type-II量子阱<sup>7</sup>等等。大量新结构的报道

也刺激了人们对2D钙钛矿的各项物理和化学性质及其应用开展深入而广泛的研究，从激子-声子相互作用<sup>8-10</sup>、晶格非谐性<sup>11</sup>、激子输运过程<sup>12-14</sup>等多个角度对不同2D钙钛矿的光物理性质进行了阐释。然而，目前低维卤化物钙钛矿的报道仍以2D钙钛矿为主，这是因为仅仅依靠有机离子的位阻效应难以对不同方向上无机晶格的降维过程实现精确控制，因此很难系统地获得维度更低的条带状和簇状晶格以归纳维度降低对有机-无机界面和光物理性质带来的影响。面对有机阳离子结构修饰使晶格降维的能力存在极限的问题，我们需要新的化学手段来突破传统化学修饰手段的上限，从而获得维度更低、量子限域效应更强的卤化物钙钛矿新结构。

我们的工作旨在开拓低维卤化物钙钛矿晶格维度调控的新方法，并探索维度降低对有机-无机界面和无机晶格光物理性质的影响及背后的微观机理。通过有机自组装网格、混合阳离子、小分子模板剂辅助等方法，我们将对不同化学手段切分无机晶格的能力和规律进行系统性的探索和总结，合成一系列新的低维卤化物钙钛矿结构并从有机-无机相互作用的角度解释降维过程的诱因。借助稳态和瞬态光谱方法，我们将对不同低维卤化物钙钛矿的带隙、能带结构、激发态动力学、陷阱态和发光量子产率等光物理性质进行对比研究，揭示降维过程中有机-无机界面性质改变对晶格中激子-声子相互作用的作用机理。我们的研究将为低维卤化物钙钛矿光电材料的研究提供全新的理论机制和实验方法指导。

## 参考文献

1. Mitzi, D. B. Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Thermal Properties of (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MI<sub>4</sub> (M = Ge, Sn, Pb). *Chem. Mater.* **8**, 791–800 (1996).
2. Calabrese, J. *et al.* Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2328–2330 (1991).
3. Papavassiliou, G. C. Synthetic Three- and Lower-Dimensional Semiconductors Based on Inorganic Units. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286**, 231–238 (1996).
4. Smith, M. D. & Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **51**, 619–627 (2018).
5. Aubrey, M. L. *et al.* Directed assembly of layered perovskite heterostructures as single crystals. *Nature* **597**, 355–359 (2021).
6. Morteza Najarian, A. *et al.* Homomeric chains of intermolecular bonds scaffold octahedral germanium perovskites. *Nature* **620**, 328–335 (2023).
7. Gao, Y. *et al.* Molecular engineering of organic–inorganic hybrid perovskites quantum wells. *Nat. Chem.* **11**, 1151–1157 (2019).
8. Straus, D. B. *et al.* Tailoring Hot Exciton Dynamics in 2D Hybrid Perovskites through Cation Modification. *ACS Nano* **14**, 3621–3629 (2020).
9. Straus, D. B. & Kagan, C. R. Photophysics of Two-Dimensional Semiconducting Organic–Inorganic Metal-Halide Perovskites. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **73**, 403–428 (2022).

10. Straus, D. B. *et al.* Direct Observation of Electron–Phonon Coupling and Slow Vibrational Relaxation in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13798–13801 (2016).
11. Menahem, M. *et al.* Strongly Anharmonic Octahedral Tilting in Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites. *ACS Nano* **15**, 10153–10162 (2021).
12. Seitz, M. *et al.* Exciton diffusion in two-dimensional metal-halide perovskites. *Nat. Commun.* **11**, 2035 (2020).
13. Deng, S., Blach, D. D., Jin, L. & Huang, L. Imaging Carrier Dynamics and Transport in Hybrid Perovskites with Transient Absorption Microscopy. *Adv. Energy Mater.* (2020) doi:10.1002/aenm.201903781.
14. Yuan, L. *et al.* Twist-angle-dependent interlayer exciton diffusion in WS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> heterobilayers. *Nat. Mater.* (2020) doi:10.1038/s41563-020-0670-3.

## 2. 项目的研究内容、研究目标，以及拟解决的关键科学问题（此部分为重点阐述内容）；

### 1.2.1 研究目标与拟解决的科学问题

本项目的研究目标将围绕低维卤化物钙钛矿中的精准降维调控方法和新奇光物理性质展开。为了实现该目标，需要解决的科学问题主要分为晶体合成和性质表征两大方面，具体如下：

#### （1）如何实现低维卤化物钙钛矿中量子限域效应的精确化学调控

目前报道的低维卤化物钙钛矿仍以2D钙钛矿为主，一维条带状钙钛矿和准零维团簇状钙钛矿结构鲜有报道，这是因为现有的依靠有机离子位阻效应实现晶格降维的手段不够精细，难以实现三个方向上无机晶格的尺寸和维度控制。我们的研究目标是改进并拓展现有的有机离子化学修饰思路，可控合成具有特定尺寸和维度的卤化物钙钛矿结构，以精确调控无机晶格中量子限域效应的大小。我们将从有机自组装网格、混合有机间隔离子、小分子模板剂辅助这三个角度进行合成尝试，并最终获得一系列具有可控的无机晶格尺寸和量子限域效应的低维钙钛矿结构。

#### （2）降维过程如何调控低维钙钛矿中的有机-无机界面以及光物理性质

目前研究通常在保持无机晶格维度同为二维的前提下，横向对比不同2D钙钛矿的光物理性质差异和激子-声子相互作用机理。然而，由3D晶格向更低维的2D、1D甚至0D晶格过渡的过程中必然伴随着有机-无机界面处的化学结构和电子结构的剧变，鲜有研究能够系统地总结降维过程中界面性质演变对无机晶格光物理性质有着何种影响。借助前一部分所合成的一系列具有精确无机晶格尺寸和维度的低维卤化物钙钛矿样品，我们将纵向比较不同维度无机晶格的一系列光物理

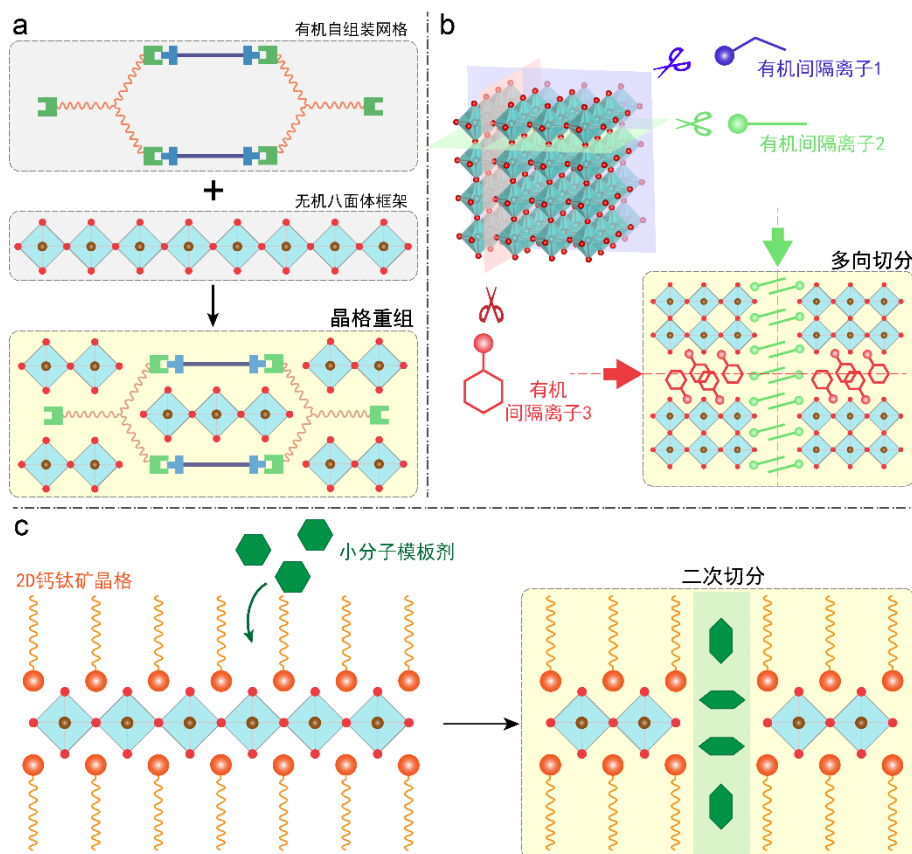


性质，并结合晶体结构参数和光谱表征结果对降维过程导致光物理性质变化背后的机理进行阐述。

## 1.2.2 研究内容

### (1) 低维卤化物钙钛矿的精确合成

本项目拟通过有机自组装网格、混合有机间隔离子、小分子模板剂辅助这三个思路对传统化学修饰方法进行改进和拓展，实现钙钛矿无机晶格尺寸与维度的精确控制。不同降维方法的示意图如图2所示。(i) 有机自组装网格。无机晶格维度的降低解除了空间中某些特定方向上对有机离子尺寸的限制，这允许我们向有机间隔离子上增添更复杂的有机官能团以引入多种分子间作用力，如偶极相互作用引起的定向排列、共轭体系间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、氢键给/受体构筑的氢键网络等。有机离子之间通过分子间作用力自组装形成的网格与原本无机晶格之间产生空间周期上的不匹配，打破原有无机晶格的对称性并诱导无机晶格发生扭曲、断裂和重组，并最终形成具有新的排列方式与尺寸的低维结构。(ii) 混合有机间隔离子。该方法受到准二维钙钛矿 $(\text{LA})_2(\text{A})_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ 无机层厚度调控的启发，其中大阳离子LA和小阳离子A分别负责稳定有机-无机界面和无机晶格内部。那么，若将小阳离子A替换为另一种或多种不同的大阳离子 $\text{LA}_1$ ， $\text{LA}_2$ ， $\text{LA}_3$ .....则可以利用不同的大阳离子对晶格的不同方向进行切割，并最终形成1D和0D的结构。类似准二维钙钛矿中LA和A的比例可以调控无机层的厚度，不同LA离子的比例也有可能对所得低维钙钛矿在x、y、z三个方向上的尺寸进行调控。(iii) 小分子模板剂辅助。无机晶格降维的核心思路是利用有机组分的特定空间排列来对无机晶格进行切分。通过引入适当的有机小分子作为模板剂，使其插入到晶格中并改变原本有机分隔离子的空间排列，实现晶格的二次分隔从而诱导低维结构的形成。



**图2.** 三种精准降维化学手段的示意图。(a)有机自组装网络：通过设计有机间隔离子的官能团和分子间作用力，使其自组装形成网络，打破原有无机晶格对称性并重组形成低维结构；(b)混合间隔离子：利用不同间隔离子对不同晶向进行切分，通过调控间隔离子结构和比例实现维度精准调控；(c)小分子模板剂辅助：通过插入小分子模板剂至2D钙钛矿晶格，实现二次切分从而降维。

## (2) 晶体结构表征与分析

获得低维卤化物钙钛矿晶体后，我们将通过单晶X射线衍射解析其结构，用于计算描述不同晶格特征的参数并对比降维过程中各项晶格参数的变化，从而更好地理解不同化学手段诱导降维的微观机理。我们主要关注的晶格参数有：(i) **连接方式**。钙钛矿晶格中的 $[BX_6]$ 八面体可以通过共顶点、共面、共棱这三种方式相互连接，具体采取哪一种连接方式将取决于局部的有机离子-无机八面体相互作用环境。随着晶格维度和对称性的降低，有机-无机界面性质的变化可能导致 $[BX_6]$ 八面体连接方式的改变和混杂，这将为分析局部有机-无机相互作用提供关键信息。(ii) **晶格单元大小**。通过改进的化学手段对降维后无机晶格单元的尺寸进行精确控制，从而调控晶格中的量子限域效应程度，这是本课题的核心目标，如图3所示。根据三个方向上 $[BX_6]$ 八面体的数量，我们可以定义新的结构参数(p, q, r)以定量描述无机晶格 $[BX_6]$ 八面体团簇的大小和形状，便于定量研究不同尺寸团簇对量子限域效应的影响；(iii) **晶格畸变**。钙钛矿是一类软晶格材料，其晶格易受到局部化学结构或外界能量激发的扰动从而发生变形，并导致能带结

构和光物理性质的微妙改变。晶格畸变是我们理解不同结构光物理性质差异的重要参考信息。

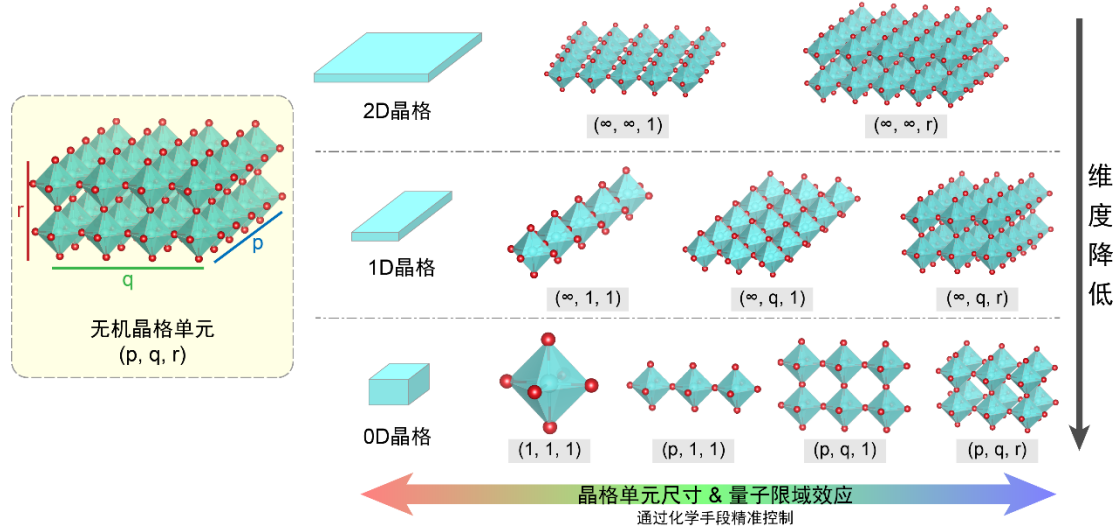


图3. 无机晶格降维过程的精准调控示意图。随着维度从2D逐渐降低至1D、0D，晶格单元尺寸的自由度增多，对合成手段精准调控的能力提出了更高的要求。通过控制无机晶格单元尺寸(p, q, r)的大小，我们可以使晶格表现出不同程度的量子限域效应，从而改变其光物理性质。

### (3) 光物理性质表征

低维卤化物钙钛矿中，尺寸减小带来的量子限域效应的增强将使材料光物理性质发生一系列的改变，我们的目标是探究不同结构之间维度降低的过程对各项光物理性质产生的影响，并阐明其背后的微观机理。(i) 能带结构和带隙。降维过程对能带结构存在两方面影响：一方面，量子限域效应的增强将使得能带色散减弱，带来更低的能带宽度、更大的带隙以及更低的载流子有效质量。另一方面，降维过程往往还会打破一些原晶格的对称性，这将增强晶格的各向异性并产生完全不同的能带结构。(ii) 激发态动力学。低维钙钛矿的量子限域效应和有机离子层的介电屏蔽效应将加强无机晶格内自由电子和空穴的相互作用，并通常表现出激子结合能增大、激子复合速率加快、激发态寿命缩短的效果。另外，低维钙钛矿晶格对称性的降低还有可能产生各向异性的载流子输运性质。(iii) 激子-声子相互作用。由于有机-无机界面比表面积的增大，无机晶格受有机离子的扰动加剧，使得低维钙钛矿拥有更加复杂的晶格振动模式和声子能谱。这将使低维钙钛矿表现出更复杂的激子-声子相互作用，同时也为我们调控激子-声子耦合强度以获得特定的发光性质提供了更加广阔的调节空间。

3. 拟采取的研究方案及可行性分析(包括研究方法、技术路线、实验手段、关键技术等说明)；

本项目的主要技术路线图和研究内容如图4所示。

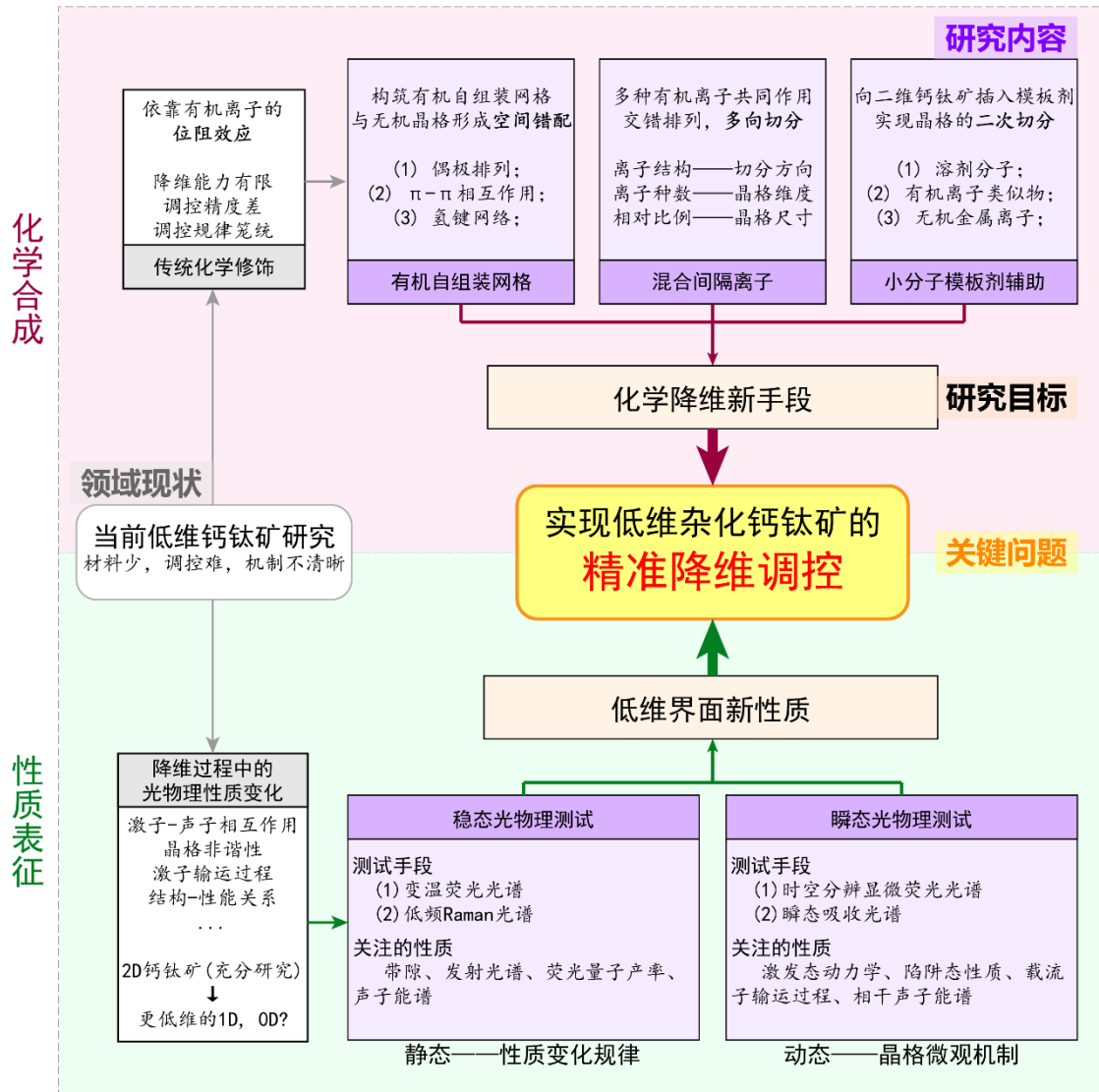


图4. 本项目主要技术路线图及研究内容

1.3.1 晶体合成与结构测定

本项目将采用多种化学方法对低维卤化物钙钛矿进行合成尝试，主要包括降温结晶、蒸发结晶、反溶剂法这三类方法。由于低维钙钛矿溶液中往往存在多个稳定相和复杂的化学平衡过程，精确控制反应体系成分和反应条件对于成功合成目标结构至关重要。除了体系中各组分的浓度和投料比外，降温结晶过程还可以通过溶液过饱和度、降温速率、起止温度、溶剂配方来控制，蒸发结晶可以通过蒸发温度、溶剂配方、体系气氛来控制，反溶剂法可以通过溶剂组合、气体交换速率等因素来控制。由于钙钛矿通常具有良好的结晶性，上述方法获得的低维钙

钛矿单晶可以直接用于单晶X射线衍射测试得到晶体结构，并用于晶格参数的计算和讨论。

### 1.3.2 光物理性质测试

#### (1) 稳态光谱测试

低维钙钛矿的稳态光物理性质测试包括变温光致发光(Photoluminescence, PL)光谱和Raman光谱，用于测定不同低维钙钛矿的带隙、荧光量子产率、声子能谱、晶格非谐性以及激子-声子耦合强度。

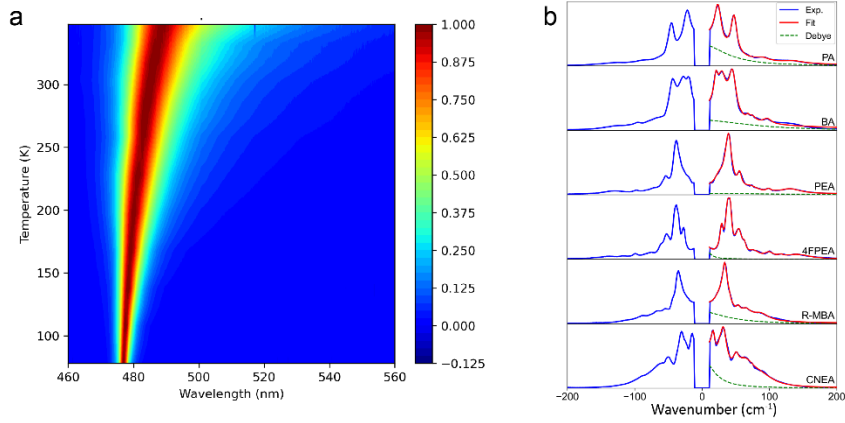


图5. 典型2D钙钛矿的变温PL光谱(a)和低频Raman光谱(b)

变温PL光谱除了能提供低维钙钛矿不同温度下的带隙和荧光量子产率外，还可以通过半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)-温度关系拟合计算出晶格的激子-声子耦合强度。低维钙钛矿类材料的激子发射峰通常为FWHM约5~25 nm的窄峰，随温度的变化满足如下关系式：

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{ph}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

其中 $\Gamma(T)$ 为不同温度下的激子峰FWHM， $\Gamma_0$ 为材料本身性质决定的基础峰宽，为常数； $\Gamma_{ph}$ 为激子-声子耦合强度； $\omega_{ph}$ 为声子频率， $k_B$ 为Boltzmann常数， $T$ 为温度。通过Raman光谱或相干声子能谱等方法可以确定参与激子-声子耦合的声子频率 $\omega_{ph}$ ，随后通过式(1)即可拟合出激子-声子耦合强度 $\Gamma_{ph}$ 用于不同低维钙钛矿结构间的对比讨论。

Raman光谱不仅可以提供低维钙钛矿不同晶格振动模式的频率和强度，还可以通过Raman中心峰分析晶格非谐性的大小。与传统半导体如Si、GaAs不同，钙钛矿类材料的Raman光谱常常呈现出以 $0 \text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽背景峰（Raman中心峰），这一现象来源于钙钛矿类材料软晶格特征带来的强晶格非谐性。具体来讲，由



于晶格刚性低导致[BX<sub>6</sub>]八面体容易发生扭转、变形等结构畸变，钙钛矿晶格可以在若干种稳定构象之间相互转化。因此，晶格中原子振动的平衡位置也从一个变为多个，使体系能量随原子坐标的势能曲线偏离简谐振子模型 $E = 1/2 kx^2$ 所对应的抛物线形，此即晶格非谐性的产生。然而，Raman中心峰往往与多个声子峰相重叠，难以通过曲线高度直接读取其强度，因此需要将Raman光谱分解为对应中心峰强度的Debye成分和对应声子峰的多个Lorentz成分。通过多峰拟合，我们可以分离出Raman光谱中的中心峰成分以对比不同结构的晶格非谐性大小，这将成为我们解释材料激子-声子相互作用和光物理性质上的差异提供晶体结构角度的参考。

## (2) 瞬态光谱测试

低维钙钛矿的瞬态光谱测试包括时空分辨显微荧光光谱和瞬态吸收光谱，用于测定不同钙钛矿的激发态动力学常数、陷阱态激子性质、载流子输运性质和相干声子能谱。

时空分辨显微荧光光谱可以在定点测定和扫描测定两种工作模式下进行测定。定点测定模式下，通过收集激发光脉冲后不同时刻的荧光强度和荧光光谱，我们可以获得不同波长下自由激子和陷态激子的激发态寿命和表观发光速率常数，结合自由激子和陷态激子的荧光量子产率，可以计算出自由激子和陷态激子间转化的一系列动力学参数，如转化速率常数、转化活化能、陷阱态能级差、陷阱态密度等。扫描测定模式下，激发光脉冲被聚焦于约几百纳米的一个点，并通过显微镜测定荧光强度的空间分布随时间的变化过程，可以用于测定低维钙钛矿中激子扩散过程（如图6a所示）的动力学性质，如扩散系数和扩散长度。这些参数对于研究不同钙钛矿结构中的晶格-激子相互作用以及陷阱态激子性质具有重要意义。

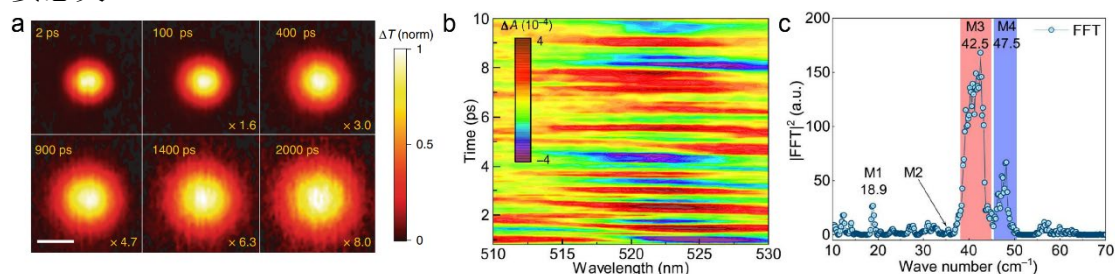


图6. (a) 时空分辨荧光显微镜测定的2D钙钛矿中的激子扩散过程(*Nat. Commun.* **2020**, 11, 664.). (b) 2D钙钛矿的瞬态吸收光谱中激子-声子相互作用导致的相干声子振荡现象。 (c) Fourier变换得到的相干声子能谱(*Sci. Adv.* **2023**, 9, eadi9347.).

瞬态吸收光谱通过泵浦-探测(Pump-probe)原理可以测定激发态晶格的吸收光谱及其随时间的变化,这是稳态吸收光谱所无法做到的。根据Franck-Condon规则,晶格构象在激发过程前后保持不变,随后激发态晶格逐渐弛豫至稳定构象并以晶格声子的形式释放多余的能量。这一过程即为热激子的弛豫过程,其动力学性质同样受到晶格中激子-声子相互作用的影响。热激子弛豫过程的动力学性质可以通过分析自由激子和陷态激子的瞬态吸收信号在强度和波长上的演化来获得。另外,瞬态吸收光谱还可以用来观测钙钛矿中的相干声子振荡现象,如图6b所示。由于金属卤化物钙钛矿中的激子-声子相互作用通常涉及的是频率较低的[BX<sub>6</sub>]无机晶格中的声子,典型振动频率在1~5 THz左右,因此晶格振动过程中引起的折射率和反射率振荡可以直接被时间分辨率达1 ps以下的瞬态吸收光谱观测到。通过对吸收率随时间的变化进行Fourier变换,我们可以直接测定参与激子-声子相互作用的振动模式频率及其耦合强度(相干声子能谱,图6c),并用于晶格性质的相关讨论。

### 1.3.3 可行性分析

化学合成方面,申请人所在课题组拥有钙钛矿晶体化学合成所需要的基本实验室条件,且申请人已开展过2D钙钛矿光物理性质化学调控的相关课题,具有丰富的合成经验。本项目合成得到的低维钙钛矿单晶样品将依托北京大学分析测试中心的Rigaku XtaLAB PRO 007HF(Mo)单晶X射线衍射仪进行晶体结构的测定和解析。光物理测试方面,稳态PL和Raman光谱将使用申请人课题组自建的变温紫外-可见光致发光/Raman光谱显微测试系统进行测试,关键仪器包括PHYSIKE低温恒温器、Princeton Instrument HRS300光谱仪、PyLoN 400BR液氮制冷相机及若干激光光源等,可以在80~480 K范围内测定样品的PL光谱和低波数(低至10 cm<sup>-1</sup>)Raman光谱。时空分辨显微荧光光谱将使用北京大学分析测试中心的ISS Q2共聚焦显微荧光成像系统进行测试。瞬态吸收光谱将使用申请人课题组的瞬态吸收测试系统(主要仪器包括Light Conversion PHAROS飞秒激光器、ORPHEUS光参量放大器和大连创锐瞬态吸收系统等)进行测试。综上所述,申请人所在平台的仪器条件足以满足本项目所有测试的需求。

#### 4. 年度研究计划及预期研究结果。

计划项目执行期3年。

2024.1-2025.1 探索低维钙钛矿降维和维度调控的化学手段，合成不同维度的低维卤化物钙钛矿，分析结构规律；

2025.1-2026.7 开展多项光物理测试，分析总结降维对材料光物理性质带来的影响，设计相关实验验证背后的机理；总结构效关系，指导新结构合成，迭代优化材料光物理性质并筛选具有应用潜力的材料；

2026.7-2027.1 总结课题成果，撰写结题报告。

**（二）研究基础（与本项目相关的研究工作积累，以及为开展本项目研究做的思考和准备）。**

##### 2.1 低维材料的化学合成与调控

申请人博士期间已在2D钙钛矿中开展过多种结构的合成和晶体结构分析工作。我们通过水溶液降温结晶和反溶剂法合成了50余种2D钙钛矿的单晶并测定了其晶体结构。通过对2D铅碘钙钛矿 $(\text{LA})_2\text{PbI}_4$ 中有机间隔离子LA的化学结构进行设计，我们通过改变LA离子位阻效应的方法对无机晶格中的 $[\text{PbI}_6]$ 八面体扭转和 $\text{Pb}^{2+}$ 离子偏心位移这两种结构畸变实现了定向调控，从而使其表现出了不同的激子-声子耦合强度以及光致发光量子产率。我们对LA离子化学结构对晶格畸变的调控规律进行了系统的结构分析，发现在2D钙钛矿中LA离子的位阻效应通过拉伸Pb-I键长的方式诱导 $\text{Pb}^{2+}$ 离子上的 $6s^2$ 孤对电子效应，并导致 $\text{Pb}^{2+}$ 离子偏心位移的出现。我们首次提出了偏心位移投影矢量的概念并证明了2D钙钛矿中 $[\text{PbI}_6]$ 八面体的不对称拉伸会导致 $\text{Pb}^{2+}$ 离子偏心位移的各向异性。相关工作已发表 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304515.)。



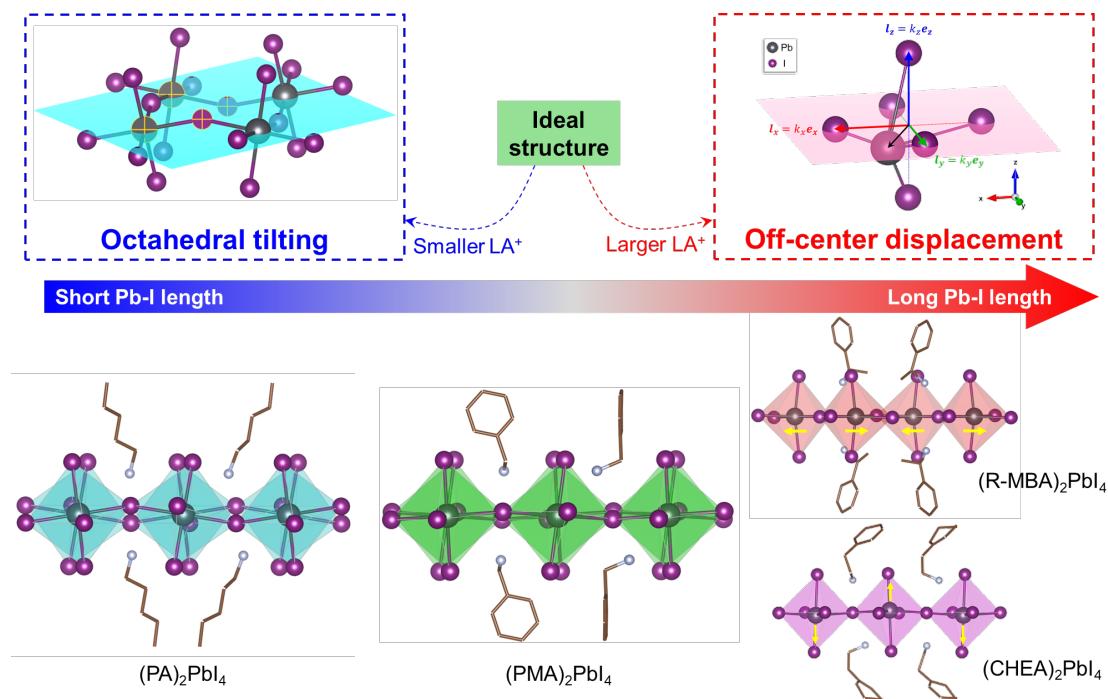


图7. 2D钙钛矿中，通过有机离子化学调控作用可以使无机晶格出现不同类型和程度的结构畸变，从而表现出不同的光物理性质(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304515.)。

在前述工作的基础上，我们开始思考是否能够扩大有机间隔离子LA对无机晶格的调控作用，使无机晶格出现更剧烈的结构畸变并最终导致2D钙钛矿晶格的进一步切分？按照这一思路，我们通过传统的化学修饰手段合成了一些钙钛矿结构，其具有2D钙钛矿部分切断形成的1D条带状结构，如图8所示。证明通过有机-无机相互作用诱导钙钛矿晶格进一步降维是可以实现的。通过第1.2.2部分所述的化学降维手段改进思路，我们将有能力对2D钙钛矿晶格进行更加深入、更加精确的切分降维，并最终获得无机晶格尺寸和维度受到精确调控的一系列低维卤化物钙钛矿材料。

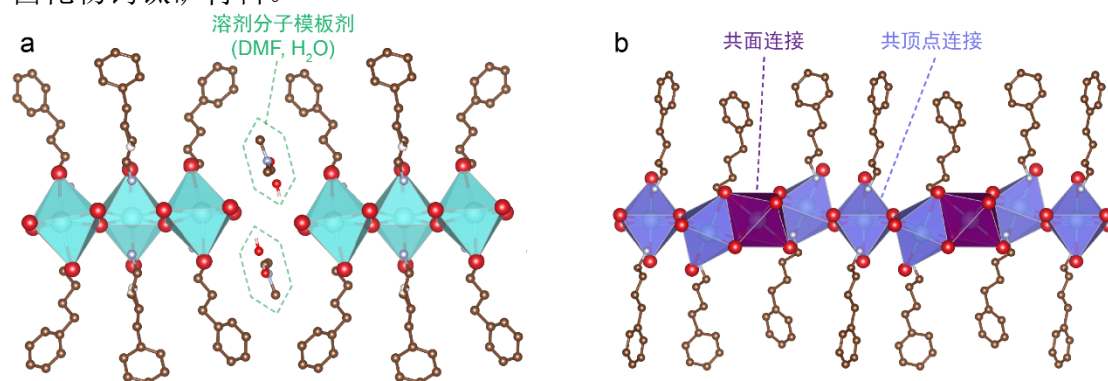


图8. 目前已合成的一些1D钙钛矿结构。(a)通过溶剂分子DMF和H<sub>2</sub>O作为模板剂，对2D  $n=1$ 的[PbI<sub>6</sub>]无机晶格进行二次切分，获得1D结构。(b)通过改变有机离子结构，诱导部分[PbI<sub>6</sub>]八面体改变连接方式从而实现晶格切分。

## 2.2 测试仪器搭建

申请人所在平台拥有各项测试仪器已于第1.3.3可行性分析部分中详细说明，足以满足本项目所有化学合成、晶体结构解析、稳态和瞬态光谱测试方面的需求。申请人还负责了北京大学分析测试中心ISS Q2共聚焦显微荧光系统的改造调试，增加了时空分辨显微荧光光谱的定点激发扫描测试模块，目前该系统已经可用于测定样品中的激子扩散过程表征并提供包括激子扩散系数、激发态寿命在内的多项激发态动力学参数。

### (三) 已（拟）确定的博士论文题目及概要。

#### 3.1 博士论文题目

二维卤素钙钛矿 $ns^2$ 孤对电子效应对光物理性质的影响探究

#### 3.2 博士论文摘要

金属卤化物钙钛矿具有带隙可调控、发光量子效率高、载流子迁移率高、合成方法简单、原料廉价等优点，在太阳能电池、发光器件、光探测器等领域具有广泛的应用。研究表明三维钙钛矿的晶体结构受到中心离子的 $ns^2$ 孤对电子效应的影响，导致结构畸变的产生和发射光谱、激子-声子耦合、晶格非谐性、介电响应、铁电性等一系列理化性质的改变(*Nat. Rev. Chem.* **5**, 838-852 (2021))。然而在二维钙钛矿中， $ns^2$ 孤对电子效应对光物理性质的调控作用和机理却鲜有报道。二维卤化物钙钛矿的通式为 $(LA)_2(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ，其丰富的层间有机阳离子LA和层内阳离子A的选择赋予了二维卤化物钙钛矿优秀的可调控性，使我们可以通过改变阳离子LA和A的选择来控制中心离子上的 $ns^2$ 孤对电子效应大小，从而获得理想的发射光谱、光致发光量子效率、载流子迁移率等性质。本工作旨在揭示二维铅卤钙钛矿中 $Pb^{2+}$ 离子上 $6s^2$ 孤对电子效应的产生机理、调控方法及其对一系列光物理性质的影响。

我们首先阐明了二维 $n=1$ 铅碘钙钛矿 $(LA)_2PbI_4$ 中Pb  $6s^2$ 孤对电子效应的起源、调控方法及其对激子-声子耦合和荧光量子效率的影响。二维铅卤钙钛矿中大尺寸层间离子的位阻效应和排列方式导致了 $[PbI_6]$ 八面体的拉伸和Pb-I键长的增长，诱导了 $6s^2$ 孤对电子效应的产生并使 $Pb^{2+}$ 离子发生偏心位移。密度泛函理论计算和Raman光谱表明 $6s^2$ 孤对电子效应导致了非谐性的双势阱形势能曲线的形成，增强了晶格中的激子-声子耦合作用。通过对比一系列 $n=1$ 二维铅卤钙钛矿的光致发光

光谱和相对发光强度，我们在Pb-I键长增长、6s<sup>2</sup>孤对电子效应增强、激子-声子耦合增强和相对光致发光效率降低之间建立起了相关性。Pb-I键的拉伸和孤对电子效应之间的关联通过高压光致发光光谱和Raman光谱得到了进一步的验证。我们还初步探究了二维n=1铅碘钙钛矿中的Pb 6s<sup>2</sup>孤对电子效应与激子扩散系数之间的关联性。通过对比不同二维n=1铅碘钙钛矿的激子扩散系数，我们发现当层间有机离子LA的刚性相近时，6s<sup>2</sup>孤对电子效应的产生会导致激子扩散系数的下降。为了探究缺陷态对二维钙钛矿激子扩散过程的影响，我们在(4BrAn)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>这一结构中测量了自由激子和陷态激子的扩散过程，发现二者之间存在明显区别。我们的后续研究计划从完善前两部分工作和开展新的二维钙钛矿激发态性质调控的研究这两个角度来进行。针对第一部分中ns<sup>2</sup>孤对电子效应产生机理的研究，我们计划将研究范围从二维n=1铅卤钙钛矿(LA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>拓展至n>1准二维铅碘钙钛矿(LA)<sub>2</sub>(A)<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub>和Sn/Ge基二维钙钛矿(LA)<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> (B<sup>2+</sup> = Sn<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup>)这两个体系。我们的工作将加深人们对二维卤化物钙钛矿中结构与光物理性质之间构效关系的理解，并启发新型光功能材料和器件的研究和应用。

**（四）本项目的特色与创新之处，并阐明与博士论文研究内容的不同，或在博士论文基础上的实质性拓展延伸之处。**

本项目的**主要创新点**：突破常规化学手段能够实现的材料维度限制，提高了化学手段进行结构调控的精度，填补低维材料光物理性质研究的空白。

与博士论文研究课题的不同：

	博士论文研究内容	本项目
材料体系	研究较多的2D钙钛矿	探索未报道的低维1D、0D钙钛矿新结构
调控思路	对有机间隔离子进行化学修饰，间接调控无机晶格性质	直接改变无机晶格维度，使其表现出完全迥异的量子限域效应程度和光物理性质
研究内容	ns <sup>2</sup> 孤对电子效应导致的局部晶格畸变	量子限域效应改变导致的晶格整体结构和性质的变化
实验方法	传统化学修饰手段	全新合成方式探索

**（五）其他需要说明的情况。**

无。

## 申请人 谷家桢 简历

北京大学，化学与分子工程学院，博士生

### （一）教育经历（从本科开始）；

2017.9 ~ 2021.7      北京大学 化学与分子工程学院 本科

2021.9 ~ 至今      北京大学 化学与分子工程学院 博士研究生

### （二）曾参与的科研项目或科技活动；

2019.9 ~ 2021.1      北京大学2019立项“本科生科研项目”

2023.6      中国化学会第33届学术年会（Poster）

2023.8      第13届国际华人无机化学研讨会（Poster）

（三）本科以来学业成绩，发表论文或专利，以及获得奖励情况。

### 本科学业成绩

GPA    3.631

### 发表论文

(1) **Gu, J.**; Tao, Y.; Fu, T.; Guo, S.; Jiang, X.; Guan, Y.; Li, X.; Li, C.; Lü, X.; Fu, Y. Correlating Photophysical Properties with Stereochemical Expression of  $6s^2$  Lone Pairs in Two - dimensional Lead Halide Perovskites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, 62 (30), e202304515. <https://doi.org/10.1002/anie.202304515>.

(2) Huang, X.; Li, X.; Tao, Y.; Guo, S.; **Gu, J.**; Hong, H.; Yao, Y.; Guan, Y.; Gao, Y.; Li, C.; Lü, X.; Fu, Y. Understanding Electron–Phonon Interactions in 3D Lead Halide Perovskites from the Stereochemical Expression of  $6s^2$  Lone Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144 (27), 12247–12260. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03443>.

(3) Jiang, X.; Tao, Y.; **Gu, J.**; Jin, L.; Li, C.; Zhang, W.; Fu, Y. Broadband Emission Originating from the Stereochemical Expression of  $6s^2$  Lone Pairs in Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites. *Dalt. Trans.* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3DT01627G>.

(4) Sun, M.-E.; Wang, Y.; Wang, F.; Feng, J.; Wang, L.; Gao, H.; Chen, G.; **Gu, J.**; Fu, Y.; Bu, K.; Fu, T.; Li, J.; Lü, X.; Jiang, L.; Wu, Y.; Zang, S.-Q. Chirality-Dependent Structural Transformation in Chiral 2D Perovskites under High

Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (16), 8908–8916.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c12527>.

## 获得奖励

- |         |                           |
|---------|---------------------------|
| 2018-19 | 北京大学“学习优秀奖”               |
| 2019-20 | 北京大学“学习优秀奖”               |
| 2023.10 | 2022-23北京大学“优秀科研奖”        |
| 2023.10 | 2023北京大学化学与分子工程学院长阳奖学金二等奖 |

项目名称:

资助类型:

申请代码:

---

### 国家自然科学基金项目申请人承诺书

为了维护国家自然科学基金项目评审公平、公正，共同营造风清气正的科研生态，本人**在此郑重承诺**：严格遵守《中华人民共和国科学技术进步法》《国家自然科学基金条例》《关于进一步加强科研诚信建设的若干意见》《关于进一步弘扬科学家精神加强作风和学风建设的意见》以及科技部、自然科学基金委关于科研诚信建设及项目资金管理使用等有关规定和要求；申请材料信息真实准确，不含任何涉密信息或敏感信息，不含任何违反法律法规或违反科研伦理规范的内容；在国家自然科学基金项目申请、评审和执行全过程中，恪守职业规范和科学道德，遵守评审规则和工作纪律，合理合规使用项目资金，杜绝以下行为：

（一）抄袭、剽窃他人申请书、论文等科研成果或者伪造、篡改研究数据、研究结论，直接照搬照抄其他科研项目相关内容；

（二）由导师或其他人代写申请书；购买、代写、代投论文，虚构同行评议专家及评议意见；

（三）违反成果发表规范、署名规范、引用规范，擅自标注或虚假标注获得青年学生项目的资助；

（四）在项目申请书中以高指标通过评审，在项目计划书中故意篡改降低相应指标；

（五）以任何形式探听或散布尚未公布的评审专家名单及其他评审过程中的保密信息；

（六）本人或委托他人通过各种方式和途径联系有关专家进行请托、游说，违规到评审会议驻地窥探、游说、询问等干扰评审或可能影响评审公正性的行为；

（七）向工作人员、评审专家等提供任何形式的礼品、礼金、有价证券、支付凭证、商业预付

卡、电子红包，或提供宴请、旅游、娱乐健身等任何可能影响评审公正性的活动；

（八）违反财经纪律和相关管理规定的行为；

（九）其他弄虚作假行为。

如违背上述承诺，本人愿接受国家自然科学基金委员会和学校做出的各项处理决定，包括但不限于撤销科学基金资助项目，追回项目资助经费，向社会通报违规情况，取消一定期限国家自然科学基金项目申请资格，记入科研诚信严重失信行为数据库以及接受相应的处分等。

申请人签字：

日期：      年      月      日