



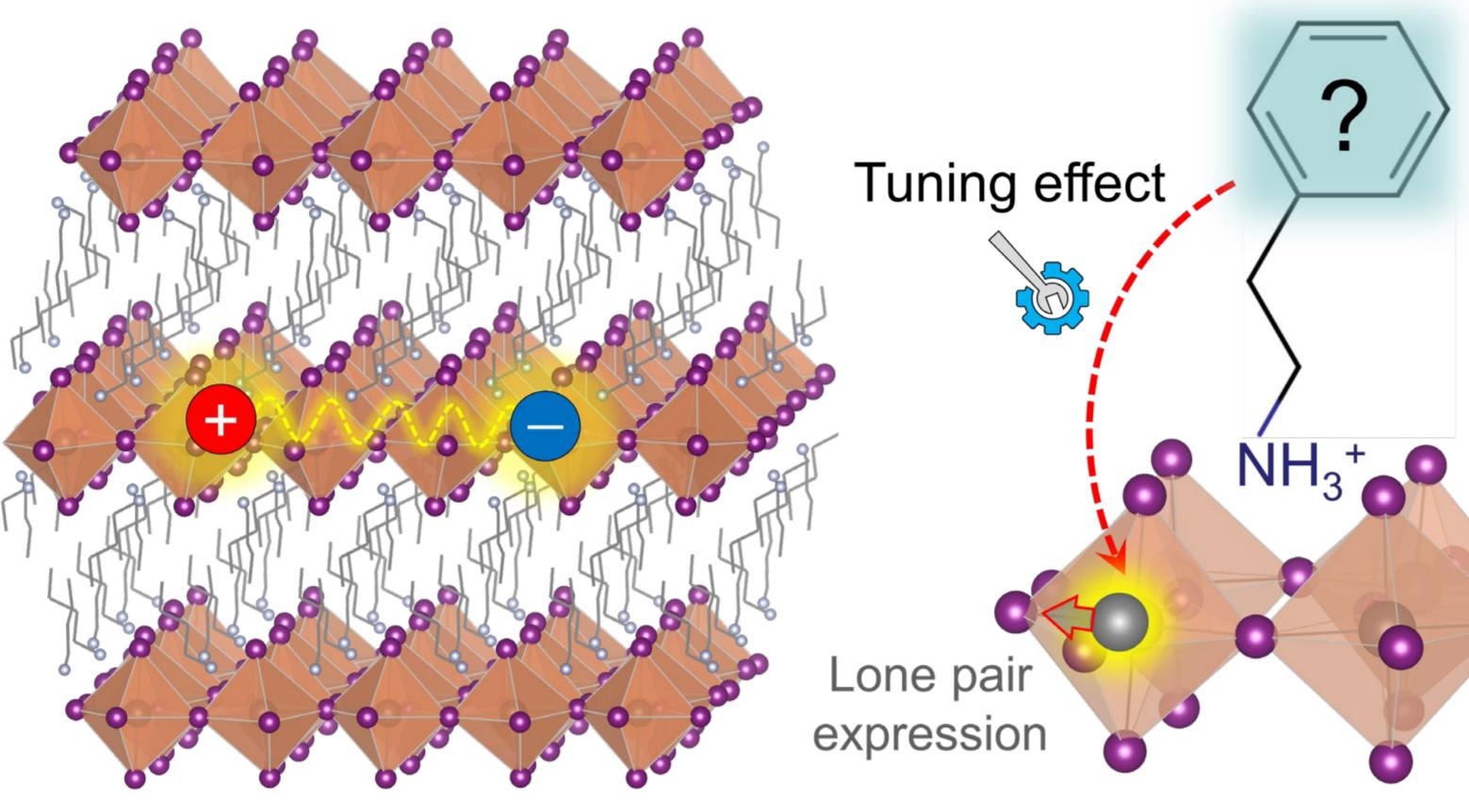
二维铅卤钙钛矿中 ns^2 孤对电子的立体化学表述 对光物理性质的调控

谷家桢¹, 陶豫¹, 付同欢², 郭嵩蒿², 姜晓帆¹, 关妍¹, 李晓彤³,李晨¹, 吕旭杰², 傅永平^{1,*}¹北京分子科学国家研究中心, 无机与稀土化学研究部, 北京大学化学与分子工程学院, 北京, 100871²北京高压科学研究中心, 上海, 201203³加利福尼亚理工学院, 化学与化工部, Pasadena, 美国, 91125

背景介绍 Introduction

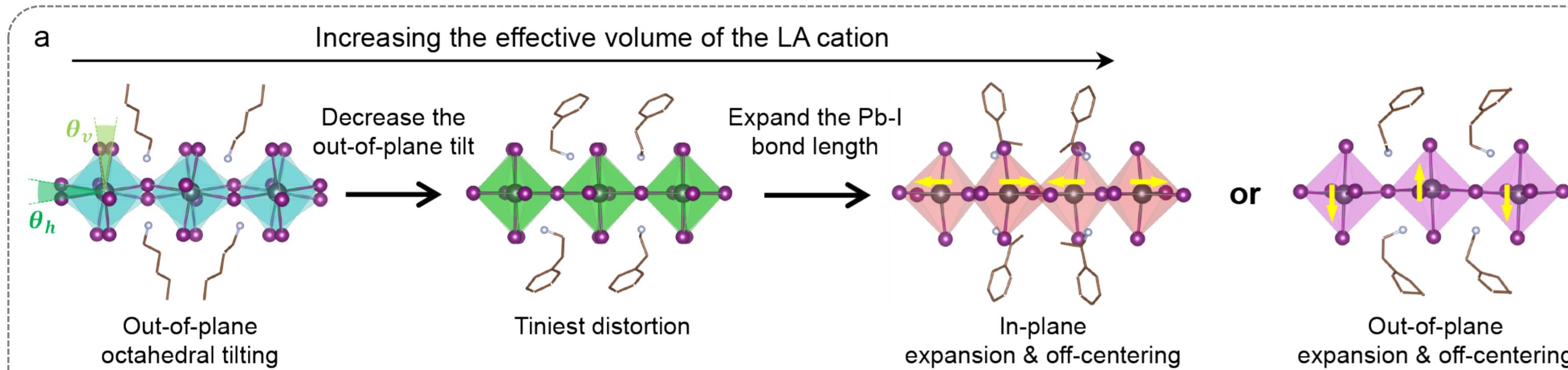
二维(2D)有机-无机杂化铅卤钙钛矿(Lead-Halide Perovskite, LHP)中存在自发形成层状的量子阱结构, 可以通过设计有机离子结构来调控材料光物理性质, 但其规律和原理仍有待进一步的探索。

本工作阐释了大尺寸有机离子LA通过 Pb^{2+} 离子 $6s^2$ 孤对电子的立体化学表述来诱导晶格畸变的产生, 增强激子-声子耦合从而改变光致发光(PL)性质的机理。

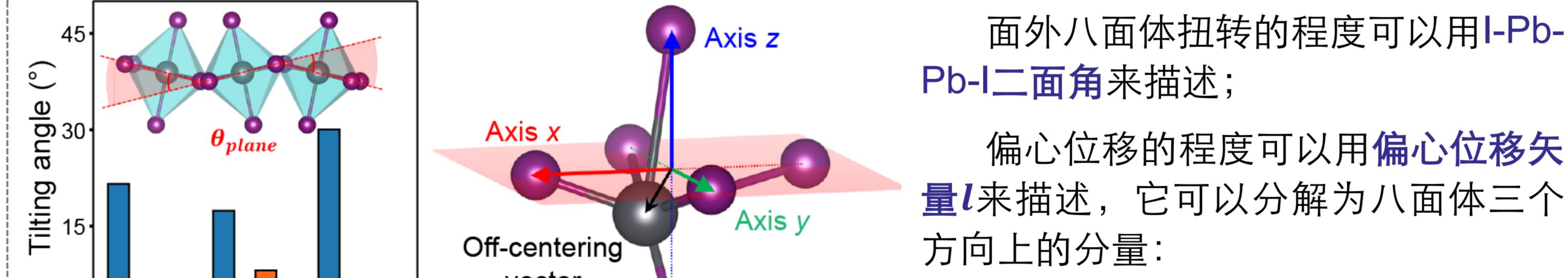
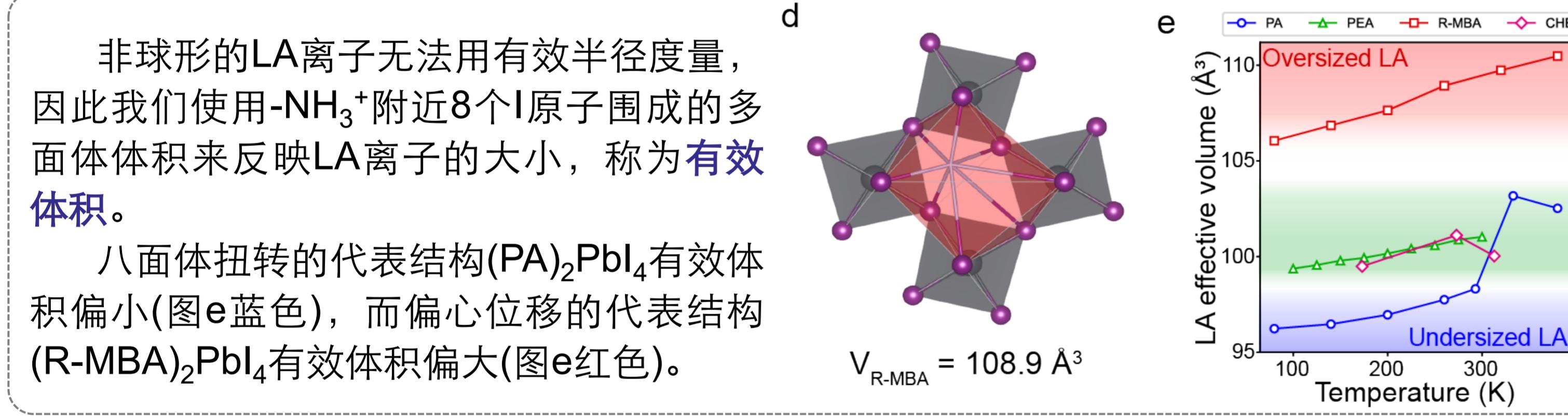


结果与讨论 Results & Discussion

2D LHP中的结构畸变



类似三维钙钛矿中容忍因子的概念, 2D LHP中层间有机离子LA体积过大/过小会导致 $[PbI_6]$ 晶格发生不同的结构畸变: 过小的LA离子导致八面体扭转(Octahedral tilting), 过大的LA离子导致面内或面外方向的 Pb^{2+} 离子偏心位移(Off-center displacement)。

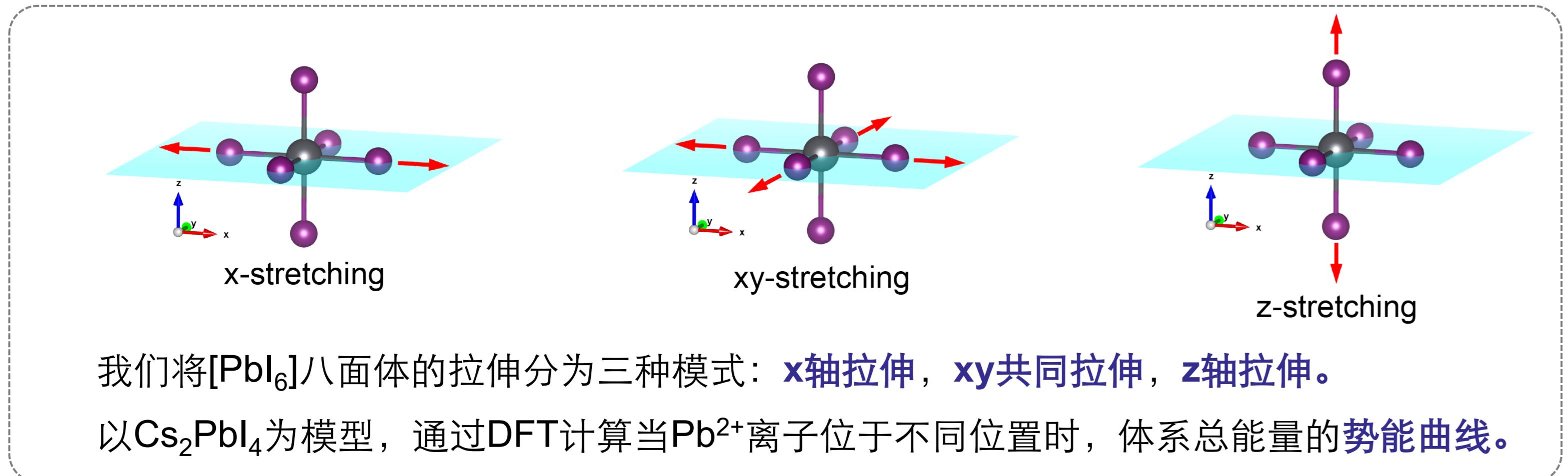


结构畸变的类型取决于 Pb - I 键长。

八面体扭转的结构, $[PbI_6]$ 八面体发生旋转, 键长基本不变; 而偏心位移的结构中, Pb - I 键长被大尺寸LA离子撑开而拉伸。

另外, 我们发现偏心位移发生的方向与 Pb - I 键长最长的方向存在很高的一致性。

2D LHP中的 ns^2 孤对电子表述



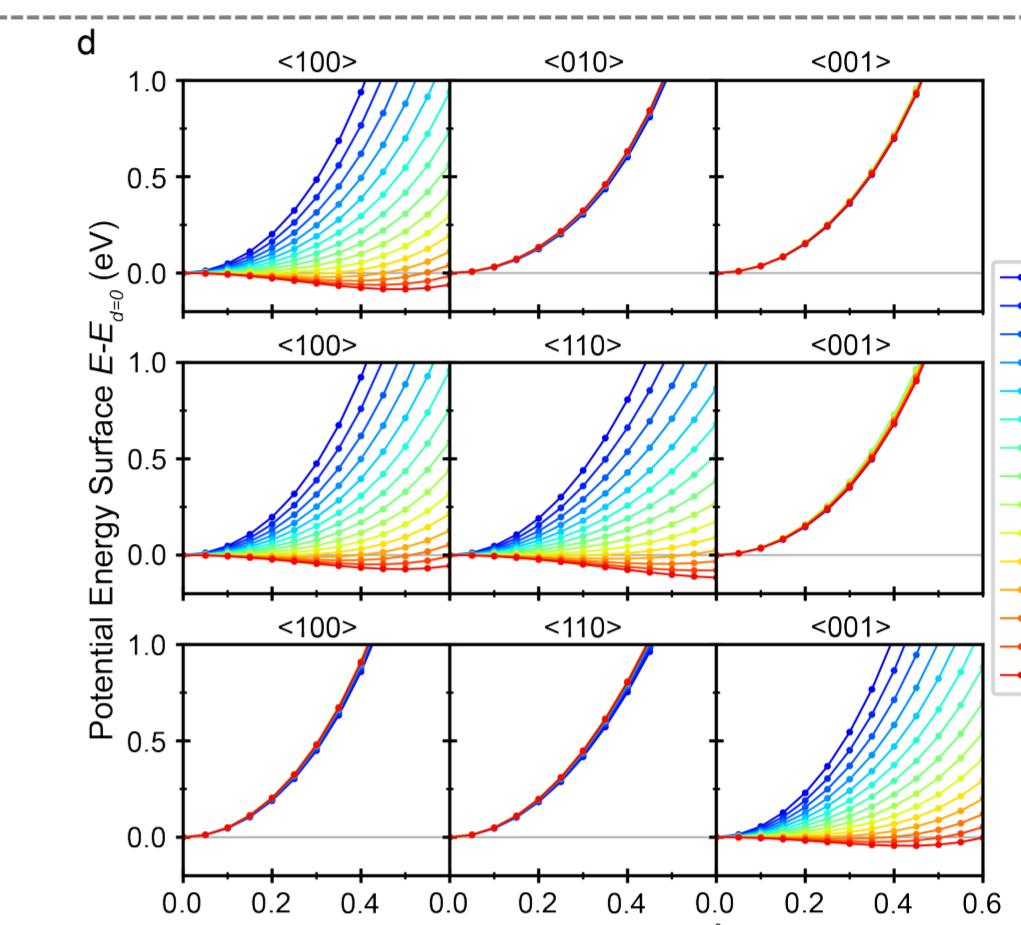
我们将 $[PbI_6]$ 八面体的拉伸分为三种模式: **x轴拉伸**, **xy共同拉伸**, **z轴拉伸**。

以 Cs_2PbI_4 为模型, 通过DFT计算当 Pb^{2+} 离子位于不同位置时, 体系总能量的势能曲线。

随着八面体拉伸程度加剧, 势能曲线由原来的抛物线形转变为双势阱形, 象征晶格振动非谐性的上升。

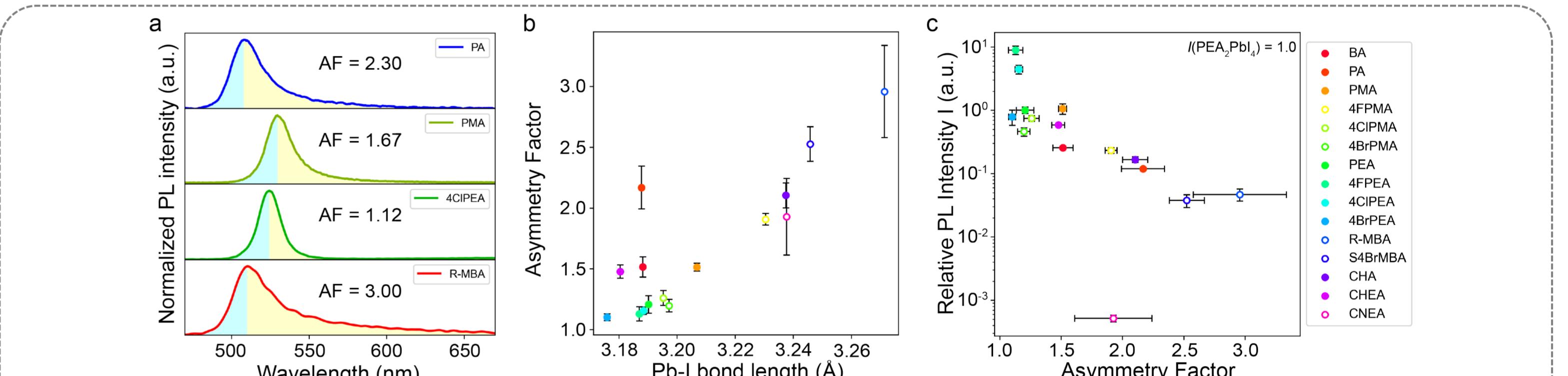
值得注意的是势能曲线的变形仅在拉伸方向上出现, 例如x-拉伸模式下, 仅 $<100>$ 方向的势能曲线明显变化, 另两个方向几乎不受影响。

这印证了 $[PbI_6]$ 八面体拉伸方向与偏心位移方向之间的相关性。



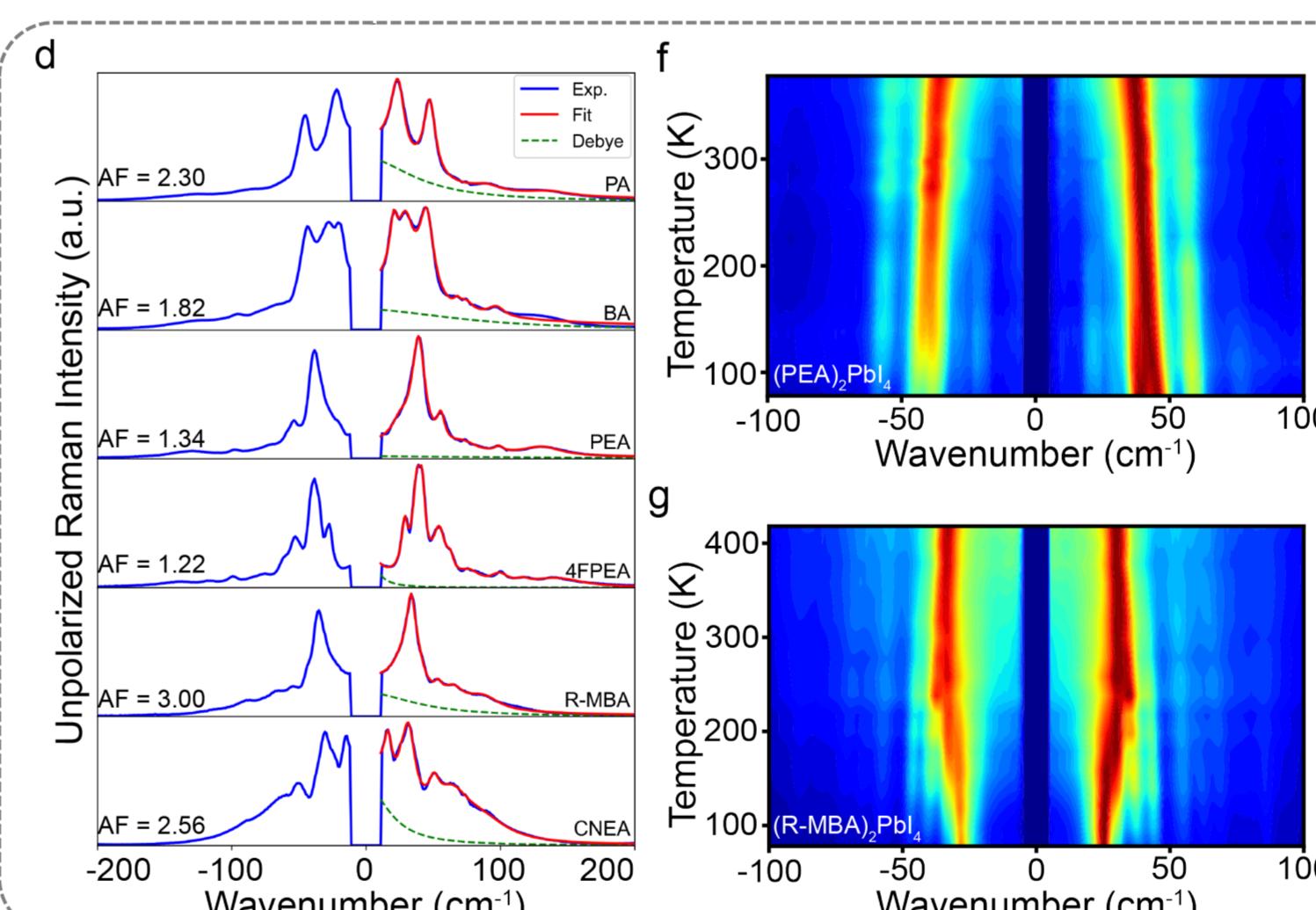
$Pb^{2+} 6s^2$ 孤对电子在空间上的表述可以从电子局域化函数(Electron Localization Function)上看出。

光物理性质与晶格非谐性



2D LHP的PL峰常见长波侧拖尾(Urbach Tail), 其源于激子与晶格声子的相互作用(电-声耦合)。我们用不对称因子(Asymmetric Factor)来定量描述拖尾程度。

不同LA的钙钛矿中, 随着Pb-I键长增长, AF上升, 相对PL量子产率降低。这是因为大尺寸LA诱导了LPE与偏心位移的产生, 增强了电-声耦合, 导致PL峰拖尾、PL强度减弱。



晶格非谐性上升的另一个结果是Raman中心峰的增强。

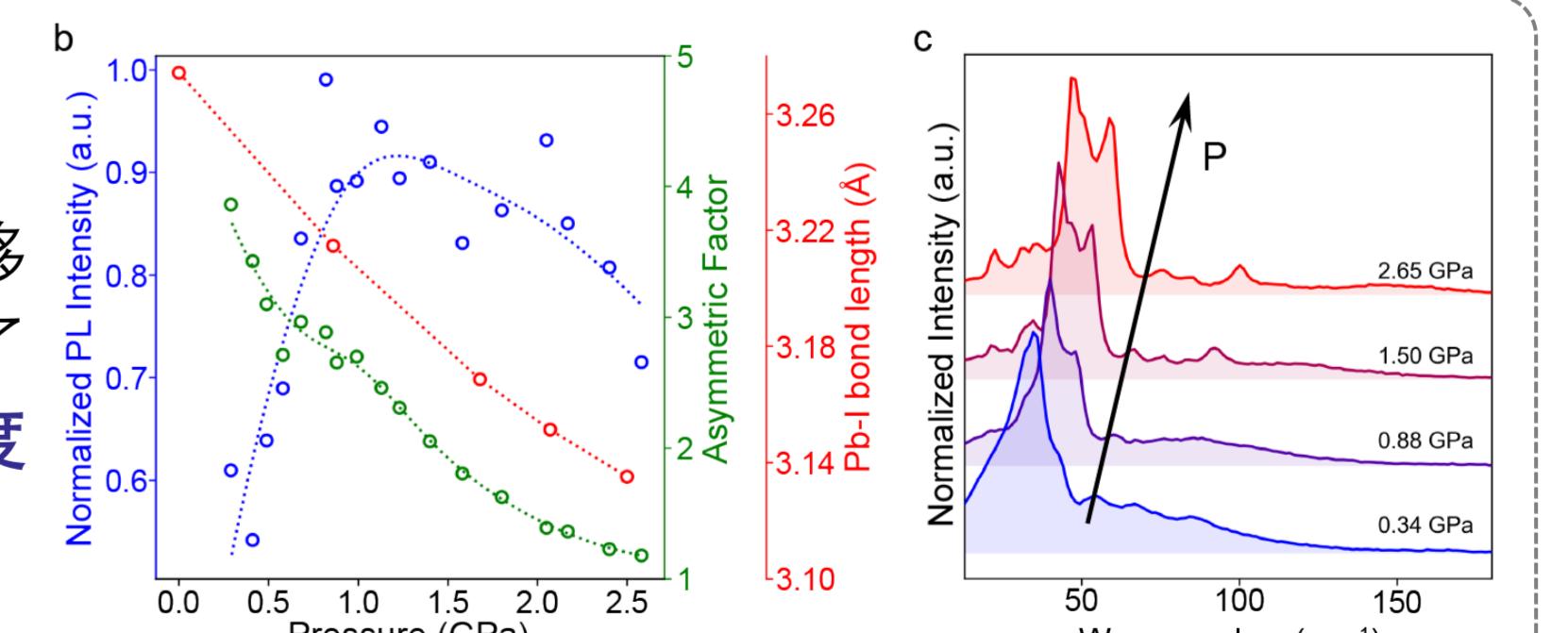
在结构畸变程度不同的6种结构中, 八面体扭转和偏心位移均表现出明显的中心峰, 而过渡结构(PEA_2PbI_4)则几乎没有中心峰。

中心峰强的结构, 电-声耦合作用强, 解释了为什么有结构畸变的样品通常PL更弱。

结构和光物理性质的高压调控

加压也是一种调控 Pb - I 键长的方法。

对(R -MBA) $_2PbI_4$ 这一常压下有偏心位移的结构, 加压使其键长缩短, 从而抑制了LPE和偏心位移的倾向, 因此电-声耦合强度降低, PL强度提高。



结论 Conclusions

- 类似三维钙钛矿, 2D LHP中小尺寸LA离子会使晶格发生八面体扭转, 而大尺寸LA离子则会拉伸 Pb - I 键, 并导致LPE以及 Pb^{2+} 偏心位移;
- DFT计算证明, 八面体拉伸程度最大的方向上 $6s^2$ 孤对电子表述倾向最强;
- 无论是八面体扭转还是偏心位移, 均会导致电-声耦合的增强和Raman中心峰的加强, 从而降低材料的相对PL量子效率;
- 结构畸变、电-声耦合与PL性能之间的联系通过高压实验得到了进一步验证。

参考文献 Reference

- Jiazen, G.; Yu, T.; Tonghuan, G.; Songhao, J.; Xiaofan, G.; Yan, L.; Xiaotong, L.; Chen, L.; Xujie, F.; Yongping, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202304515.

文章在线阅读



课题组主页

