

有机-无机杂化钙钛矿自组装量子阱结构的能带调控和光电性能的研究*

郑莹莹[†] 邓海涛 万 静 李超荣[‡]

(浙江理工大学理学院物理系, 杭州 310018)

(2011年1月30日收到; 2011年2月24日收到修改稿)

有机-无机杂化钙钛矿材料具有分子尺度上调节能带结构的特点, 在光、电、磁等领域均表现出了优异的性能. 通过简单的旋涂方法, 成功的制备了具有不同无机层层数的杂化钙钛矿材料 $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (简称为 $C_6Pb_nI_{3n+1}$, $n=1, 2, 3$), 系统研究了无机层层数对晶体结构、带隙、激子结合能、光致发光和光电性能的影响规律. 研究表明, 随着无机层层数的增加, 杂化材料的激子吸收峰发生红移、能隙变窄、激子结合能减少. 同时, 激子因玻尔半径增大将更加容易分离, 且材料的载流子传输性能增加, 最终使光电导性能得到大幅度的提高.

关键词: 杂化钙钛矿, 量子阱, 带隙, 光电性能

PACS: 73. 50. Pz, 78. 67. De, 78. 40. Ha, 78. 55. Hx

1. 引言

有机-无机杂化钙钛矿是由有机和无机组元在分子尺度上自组装而成的一类新材料, 其结构与能带具有可设计性和可调控性, 在微电子领域有很大的应用潜力^[1-3]. 其典型的结构为: 共顶连接的 $[MX_6]^{2-}$ 八面体构成无机钙钛矿层, 有机胺阳离子构成有机层, 无机层与有机层在空间交替排列成层状结构^[4]. 这种组装得到的层状类杂化钙钛矿是一种多量子阱结构^[5-7], 小带隙的无机层相当于阱, 带隙较大的有机层作为势垒, 与 InGaN/GaN 的人造超晶格非常相似^[8,9]. 其独特之处在于有机阳离子代替了层间的无机物半导体; 有机组元是绝缘性的, 而无机组元可以是半导体性的. InGaN/GaN 量子阱结构是多相材料, 其在界面均匀性和制备更小尺度(如分子尺度)器件上存在难以逾越的极限. 而层状类杂化钙钛矿则是分子尺度上的自组装, 解决了均匀性问题, 可设计出分子尺度的量子阱能带结构. 以往的人造超晶格需要用分子束外延、金属有机化学气相沉积等方法来制备, 而本杂化材料仅仅需要

用成本低廉、工序简单的溶液法和旋涂法来制备^[10,11], 这就使这类材料有了更广泛的应用前景.

在这种独特的有序结构中, 有机和无机组分二者的优点结合在一个分子复合物内: 无机组分为杂化材料提供了较高的迁移率、较高的热稳定性、良好的电子学特性(能够将材料设计成导体、半导体或绝缘体); 有机组分则为材料提供了一个优良的自组装和成膜性; 同时, 二者的组合在光、电、磁等方面又产生了一些新的性能^[6, 12], 这些性能又可简单的通过变换有机和无机组分来进行调控. 变换无机组元可改变量子阱的阱深和阱宽, 变换有机组元可改变势垒高度和势垒宽度. 目前单无机层的杂化钙钛矿($(RNH_3)_2MX_4$ 或 $(NH_3RNH_3)MX_4$) 研究较多, 主要是通过变化金属离子 M 、卤素原子 X 和有机组元 R 来调控能带结构^[13-19], 但通过改变无机层的层数(即无机层的厚度)来分析和调控杂化钙钛矿的能级和光电性能还很少涉及.

本文通过改变两种有机胺阳离子在溶液中的相对比例及参与反应的金属卤化物的化学计量比, 采用最简单的旋涂方法, 实现了无机钙钛矿层层数(即无机层厚度)的调控, 研究了无机层层数的不同

* 浙江省教育厅科研基金(批准号: Y201019087)、浙江理工大学科研启动基金(批准号: 0713676-Y)和先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室(浙江理工大学)优秀青年人才培养基金(批准号: 2010QN05)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhengyy1718@yahoo.com.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: crli@zstu.edu.cn

对量子阱结构的带隙、激子结合能等的影响规律,并进一步揭示了其与光电性能之间的关系.

2. 实验

2.1. 有机胺盐 $C_6H_{13}NH_3I$ 的制备

将正己胺液体放入烧瓶中,将烧瓶置于冰水浴中,在氮气的保护下磁力搅拌,然后向其中缓慢加入过量的浓氢碘酸水溶液.加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 使反应完全,冷却得到原产物(带有黄色杂质),用乙醚反复清洗,最后得到白色的 $C_6H_{13}NH_3I$ 晶体,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,保存在干燥器中待用.采用相同的方法制备 CH_3NH_3I .

2.2. 有机-无机杂化钙钛矿薄膜的制备

将 CH_3NH_3I , $C_6H_{13}NH_3I$ 和 PbI_2 按化学计量比溶于 DMF 溶液中,配成 10 mg/mL 的溶液.然后,将 DMF 溶液滴加在石英或掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃 (FTO) 上,进行旋涂成膜 (KW-4A 型匀胶机):在初速度 300 rad/min 下旋涂 5 s 后,将速率提高到 2000 rad/min ,旋涂 30 s .然后,将薄膜放在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中进行退火和干燥处理 30 min .可分别得到黄色、橘红和深红色的有机-无机杂化钙钛矿薄膜 ($C_6H_{13}NH_3$)₂ PbI_4 , ($C_6H_{13}NH_3$)₂(CH_3NH_3) Pb_2I_7 和 ($C_6H_{13}NH_3$)₂(CH_3NH_3)₂ Pb_3I_{10} (分别简称为 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$).

2.3. 光电导测试样品的制备

将 FTO 导电玻璃切成 $15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的长方形块,用掩膜法遮住其中一部分,露出要腐蚀的部分.将其放入浓盐酸中,加少量锌粉作催化剂.反应 $3\text{—}5\text{ min}$ 后,捞出 FTO 玻璃,用大量去离子水冲洗.将掩膜揭掉,然后分别用去污粉水、丙酮、乙醇和去离子水超声去除 FTO 玻璃表面杂质.被腐蚀后的 FTO 玻璃的表面示意图如图 1 所示.将有机-无机杂化钙钛矿 $C_6Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) 旋涂在 FTO 导电玻璃上,用离子溅射 (型号为 Hitachi E-1010) 再镀一层厚度约为 50 nm 的铂电极,铂电极的形状和面积通过特制的掩模板来进行控制.

2.4. 表征手段

样品的物相结构采用型号为布鲁克 D8

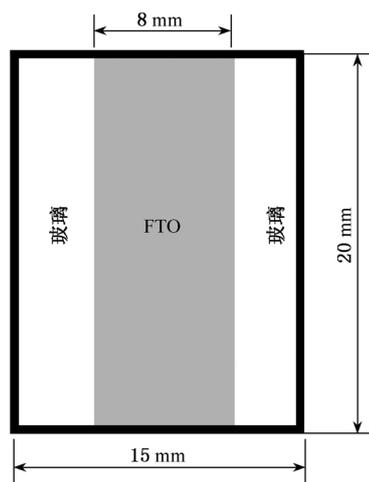


图 1 腐蚀后的 FTO 的表面示意图

Discover X 射线衍射仪进行粉末衍射法测量,其中 X 射线波长采用 $CuK\alpha_1$ (波长 $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$),功率为 $40\text{ kV} \times 40\text{ mA}$,扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$;光学性能采用尤尼柯 UV-4802H 型紫外-可见吸收光谱仪.用型号为 Olympus BX51 光学显微镜对旋涂在石英片上的薄膜进行观察.光致发光性能分析采用日本 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计.光电性能分析采用 Keithley 公司 S4200 型半导体测量系统,光源为 100 W 的白炽灯,样品与光源的距离为 10 cm .

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

图 2 是 3 种不同无机层层数的杂化钙钛矿薄膜 ($C_6Pb_nI_{3n+1}$, $n = 1, 2, 3$) 的 X 射线粉末衍射图.图 2 (a) 和 (b) 的尖锐衍射峰主要为等间距的垂直于 c 轴的 ($00l$, $l = 2, 4, 6, 8, \dots$) 面的衍射,其他晶面的衍射峰强度不大,几乎可以忽略不计,表明薄膜具有高度的结晶性和取向性,沿 c 轴方向交替堆积的有机层和无机层平行于衬底平面;图 2 (c) 的主要衍射峰也对应于 ($00l$, $l = 2, 4, 8, \dots$) 面的衍射,但相对强度较弱,且相对图 2 (a) 和 (b) 的衍射峰有明显的宽化,这可能是由于无机层层数的增多导致杂化钙钛矿材料的结晶性能降低以及多层的无机层发生扭曲引起的.由图 2 (a)—(c) 的第一级衍射峰值 (即 (002) 面上的衍射峰 ($2\theta = 5.385^\circ, 3.908^\circ, 3.139^\circ$)),根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$,可以计算出 $C_6Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) 的层间距 d 分别为 16.5 \AA

($n=1$), 22.5 \AA ($n=2$) 和 28.3 \AA ($n=3$). 可见, 随着无机层层数的增加, 有机层与无机层之间的层间距 d 增大, 然而它们不是简单的线性关系, 这是由杂化钙钛矿中的无机层厚度不同引起的. 在单层无机层的杂化钙钛矿 C_6PbI_4 中, $[PbI_6]^{4-}$ 八面体通过在二维平面方向共用 4 个 I^- 配体的方式构成单层的无机层, 而正己胺构成双层的有机层, 单层的无机层与双层的有机层沿 c 轴方向交替堆积排列, 层间距 d 由单层无机层和双层有机层的厚度构成, 如图 3(a) 所示. 而在杂化钙钛矿 $C_6Pb_2I_7$ 中, 短链的有机阳离子 ($CH_3NH_3^+$) 通过氢键作用填入金属卤化物 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体无机模板层的空隙中, 形成双层的无机层, 层间距 d 由双层的无机层和双层的有机层的厚度构成, 与 C_6PbI_4 相比, 无机层增加了一个二维平面上的无机片层的厚度, 如图 3(b) 所示. 而在杂化钙钛矿 $C_6Pb_3I_{10}$ 中, 无机层则由 3 层的 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体构成的二维平面片层组成, 如图 3(c) 所示.

通过进一步的研究分析发现, 随着无机层层数 n 值的增加, 多层无机层杂化钙钛矿体系的层间距分别增加了 5.0 \AA (n 从 1 增加 2) 和 5.8 \AA (n 从 2 增加 3), 这两个增加值与 3D 杂化钙钛矿结构晶体 $(CH_3NH_3)_3PbI_3$ 的晶格常数 (5.5 \AA) 基本相当(如图 3(d) 所示)^[20]. 其中的偏差可能是由于无机层层数的增加导致无机层中 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体发生扭曲引起的. 这也证实了杂化钙钛矿材料在垂直于 c 轴方向的层间距(厚度)增加是由于 $(CH_3NH_3)_3PbI_3$ 无机层的插入引起的.

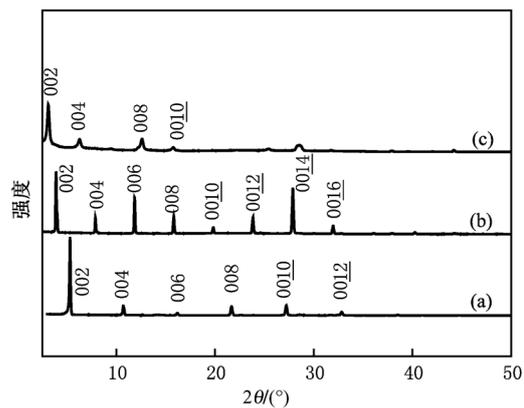


图 2 薄膜的 X 射线粉末衍射图 (a) C_6PbI_4 ; (b) $C_6Pb_2I_7$, (c) $C_6Pb_3I_{10}$

3. 2. 光学和能带分析

C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 薄膜的紫外—可见吸收光谱(图 4(a))分别在 $515, 570$ 和 608 nm 处出现尖锐吸收峰. 显而易见, 这是一种典型的激子吸收峰. 在二维层状杂化钙钛矿晶体中, 有机和无机组份交替堆积的层状结构, 使这类材料具有超晶格量子阱结构; 同时, 由于有机层与无机层的介电常数不同, 将产生介电约束效应^[4, 5]. 因此, 量子阱结构的量子约束效应和介电约束效应的协同作用使杂化钙钛矿具有大的激子结合能, 容易产生激子吸收. 由于有机分子 $C_6H_{13}NH_2$ 在可见光区域是透明的, 因此这种吸收是由 $[PbI_6]^{4-}$ 构成的二维的无机层中的激子产生的, 价带由 $Pb(6s)$ 轨道与 $I(5p)$ 轨道杂化而形成, 导带则由 $Pb(6p)$ 构成. 随着无机层

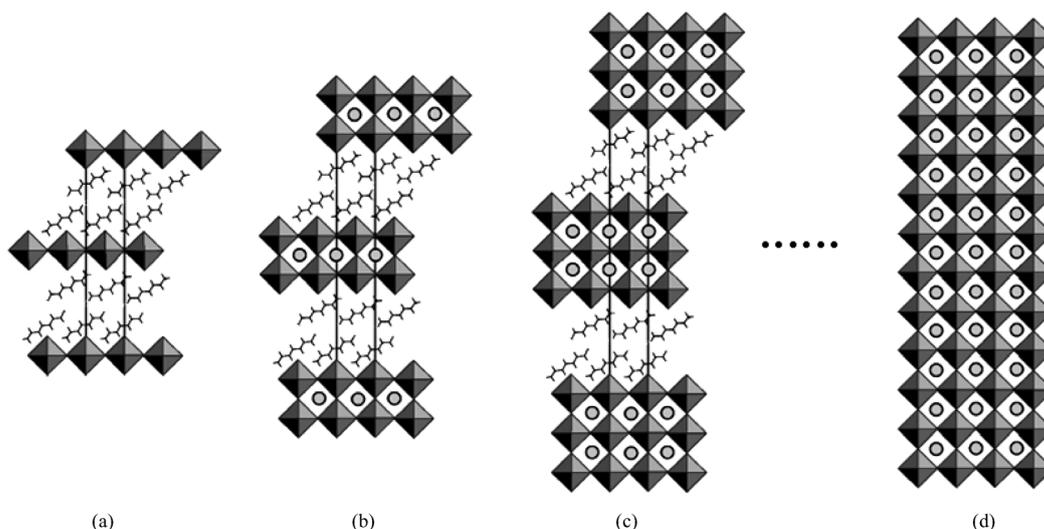


图 3 晶体结构示意图 (a) C_6PbI_4 ; (b) $C_6Pb_2I_7$; (c) $C_6Pb_3I_{10}$; (d) $(CH_3NH_3)_3PbI_3$

层数的增加,吸收光谱发生了明显的红移,由 515 nm(单层 C_6PbI_4) 红移到 570 nm(两层 $C_6Pb_2I_7$) 和 608 nm(三层 $C_6Pb_3I_{10}$). 由此激子吸收峰峰值计算

可得, C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的激子激发能量 (E_{ex}) 分别为 2.41, 2.18 和 2.04 eV. 随着无机层层数的增加,激子激发能量降低.

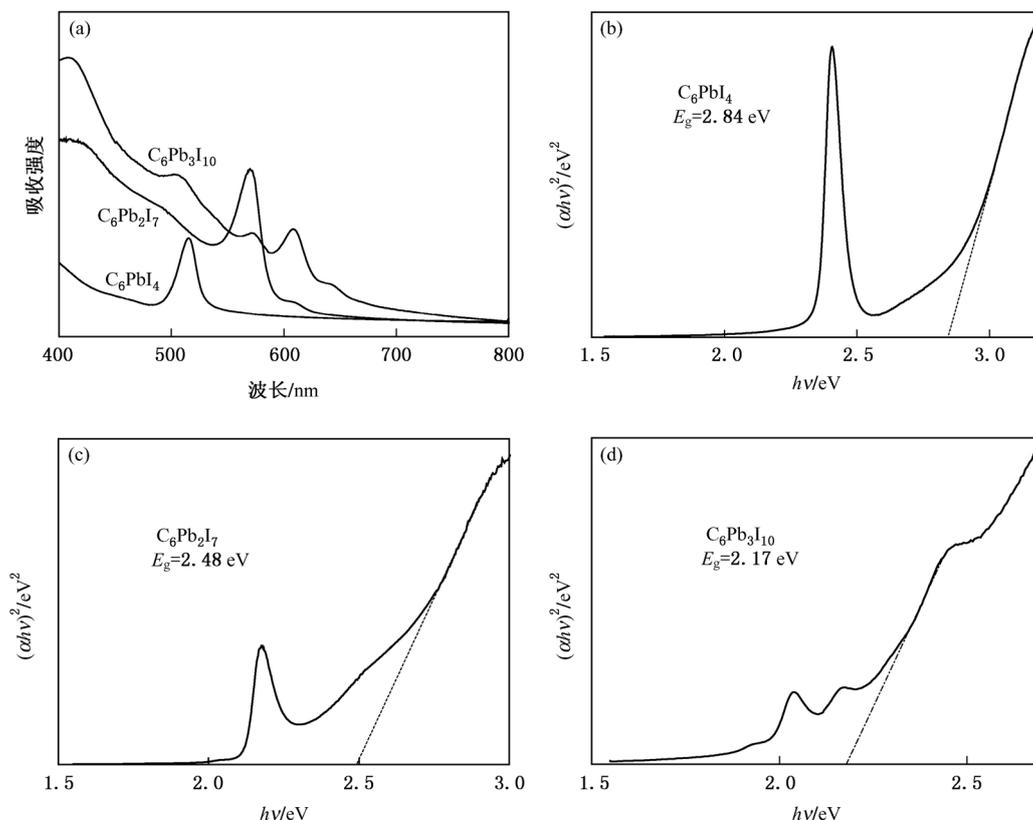


图4 (a) C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 薄膜的紫外—可见吸收光谱; (b), (c), (d) 光子能量与 $(\alpha hv)^2$ 的关系曲线

杂化钙钛矿材料的带隙可用下面的公式来计算^[21, 22]:

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (1)$$

其中, α 为物质的吸收平衡系数, K 为常数, E_g 为电子直接跃迁的带隙, n 为常数, 当半导体材料为直接带隙时为 1/2, 当半导体材料为间接带隙时为 2, 而杂化钙钛矿材料为直接带隙材料, 故在这里取 $n = 1/2$. 以 $(\alpha hv)^2$ 为纵坐标, 杂化钙钛矿材料的光子能量 $h\nu$ 为横坐标作图, 分别见图 4(b) — (d). 由图可见, 在材料的吸收边附近, $(\alpha hv)^2$ 随 $h\nu$ 的变化呈现明显的线性关系, 拟合直线与横轴的交点所对应的能量值即为带隙 E_g . 不同无机层层数的杂化钙钛矿材料的 E_g 值是不相同的, C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的带隙分别为 2.84, 2.48 和 2.17 eV. 随着无机层层数的增多, 杂化钙钛矿材料的能隙变窄, 这可能是由于 $[PbI_6]^{4-}$ 无机层之间的能量转移引起价带和导带变宽而引起的.

激子结合能 E_b 的计算公式为^[7]

$$E_b = E_g - E_{ex}. \quad (2)$$

由以上计算的 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的激子激发能量 E_{ex} 分别为 2.41, 2.18 和 2.04 eV, 以及带隙 E_g 分别为 2.84, 2.48 和 2.17 eV, 由(2)式计算可得 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的激子结合能分别为 432, 305 和 138 meV. 随着无机层层数的增多, 杂化钙钛矿材料的激子结合能减小. 这是由于杂化钙钛矿的激子类型属于玻尔激子^[6], 随着无机层层数的增加, 激子的玻尔半径增大, 材料的量子约束效应减弱, 导致激子结合能减小.

图 5 为 3 种不同无机层层数的杂化钙钛矿材料 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的光学照片, 它们的颜色随无机层层数的增加而变深. 这与材料的吸收光谱和能带计算是完全一致的, 进一步说明可以通过改变杂化钙钛矿材料的无机层层数对材料的光学性能进行调控.

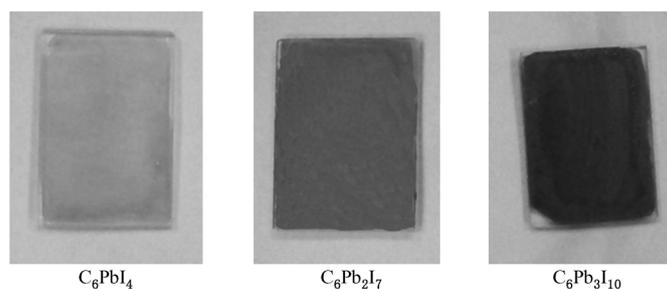


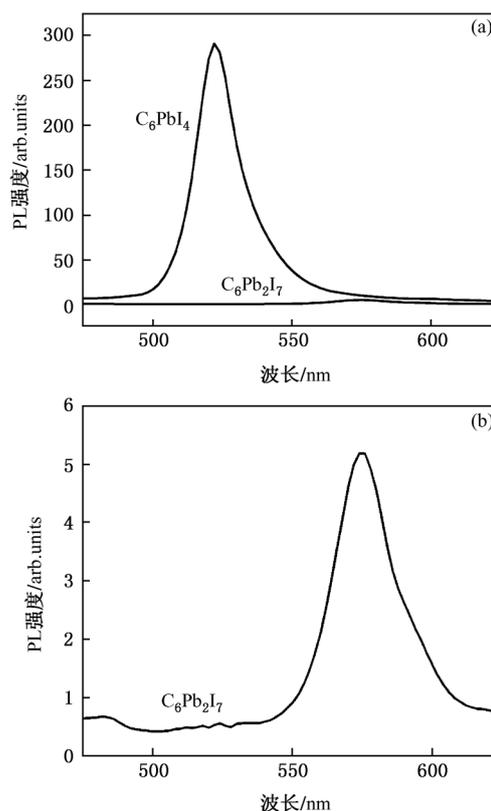
图5 杂化钙钛矿薄膜的光学照片

3.3. 光致发光性能分析

图6(a)中的光致荧光光谱表明, C_6PbI_4 在波长为 370 nm 的光激发下, 在 522 nm 处具有强烈的发射(绿色光), 发射峰的半高峰宽为 18 nm; 在图6(b)中, $C_6Pb_2I_7$ 在 575 nm 处具有微弱的发射(黄色光), 发射峰的半高峰宽为 30 nm, 与 C_6PbI_4 相比荧光强度大大降低. 在实验中, 没有检测到 $C_6Pb_3I_{10}$ 室温下的光致发光现象. 从前面的计算可以看出 $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的激子结合能分别为 305 和 138 meV, 也是远大于室温下的 $k_B T$ 值(300 K 时, 约等于 26 meV), 也就是说激子在室温下能够稳定存在, 它们都具备了室温下发射荧光的必要条件. 然而实验说明, 多层无机层杂化钙钛矿体系 $C_6Pb_nI_{3n+1}$ ($n \geq 2$) 发生了明显的荧光猝灭. 对于荧光猝灭是一个复杂的过程, 可能主要由下面几个原因引起:^[23, 24] 1) 由于无机层层数的增加, 无机层与层之间的能量(电子)转移现象增多, 从而增大了激子的非辐射复合(主要为俄歇复合)概率; 2) 由于无机层层数的增加, 激子的玻尔半径变大, 激子结合能减小, 也增大了激子的陷阱复合概率; 3) 由于多层无机层, 尤其是 $n \geq 3$ 时, 杂化钙钛矿材料的自组装和结晶性能相对单层无机层的杂化钙钛矿材料($n = 1$)来说都明显降低(由以上的薄膜的 X 射线粉末衍射图可以证明), 晶体缺陷和杂质增多, 从而进一步加大了激子的非辐射复合概率, 甚至使多层杂化钙钛矿材料($n \geq 3$)在室温下荧光完全猝灭.

3.4. 光电性能分析

图7给出了基于碘化铅 $[PbI_6]^{4-}$ 框架的 3 种不同无机层层数的杂化钙钛矿 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的 $I-V$ 曲线, 显示出 3 种材料均具有良好的光电导性能, 在光照条件下电阻有着明显的改


 图6 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 的光致荧光光谱, (b)是(a)图中的 $C_6Pb_2I_7$ 在纵轴的放大

变. 在 1 V 偏压下 C_6PbI_4 , $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$ 的光电流分别为 0.004, 9.8 和 40 μA . 对比分析 3 种材料的 $I-V$ 曲线可以发现, 随着杂化钙钛矿材料的无机层层数 n 增大, 杂化钙钛矿材料的光电导性能逐渐增强. 原因可能是: 1) 由于无机层层数的增加, 玻尔半径增大, 激子结合能降低, 在外电场的作用下, 容易发生激子分离, 进而增强了光电导现象; 2) 随着无机层层数的增加, 无机层“变厚”, 连续的无机层使材料的载流子传输性能增加, 使得光敏能力增强.

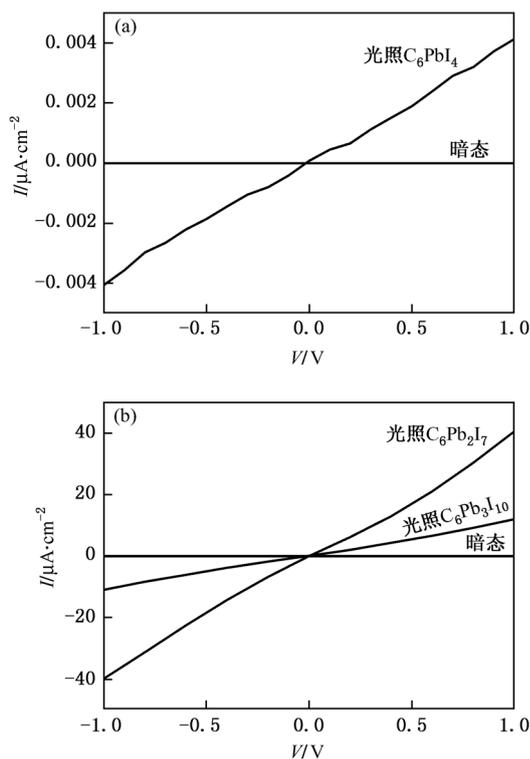


图7 在光照和暗态下的 J - V 曲线 (a) C_6PbI_4 ;
(b) $C_6Pb_2I_7$ 和 $C_6Pb_3I_{10}$

4. 结 论

通过控制反应物 CH_3NH_3I , $C_6H_{13}NH_3I$ 和 PbI_2 的化学计量比,采用旋涂方法制备了不同无机层层数的杂化钙钛矿薄膜材料 $C_6Pb_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$), 系统研究了无机层层数对杂化钙钛矿材料的晶体结构、带隙、激子结合能、光致发光和光电性能的影响规律. 杂化钙钛矿这种分子自组装的量子阱结构,具有强的激子吸收,能带通过变化无机层层数可以在大范围内进行调控:随着无机层层数的增加,杂化材料的激子吸收峰发生红移、能隙变窄、激子结合能减小. 如此大范围的调控,将使杂化钙钛矿材料在光学和能带工程中具有重要的研究和应用价值. 实验结果表明,随着无机层层数的增加,光致荧光强度明显减弱乃至猝灭而光电导性能却逐渐增强,这主要是由于无机层层数增加,激子结合能降低和玻尔半径增大使激子更加容易分离,同时较厚的连续的无机层使载流子传输性能增加,进而使得杂化钙钛矿材料的光电导能力大大增强. 该种材料在光探测和光开关领域具有潜在的应用.

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D, Rosner J, Medeiros D R, Xu Z, Noyan C 2002 *Adv. Mater.* **14** 1772
- [3] Shibuya K, Koshimizu M, Takeoka Y, Asai K 2002 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **194** 207
- [4] Mitzi D B 2001 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1** 1
- [5] Tanaka K, Kondo T 2003 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** 599
- [6] Pradeesh K, Baumberg J J, Prakash G V 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033309
- [7] Kitazawa N, Watanabe Y 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 797
- [8] Ding Z B, Wang Q, Wang K, Wang H, Chen T X, Zhang G Y, Yao S D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2873 (in Chinese) [丁志博、王琦、王坤、王欢、陈田祥、张国义、姚淑德 2007 物理学报 **56** 2873]
- [9] Zhu L H, Cai J F, Li X Y, Deng B, Liu B L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4996 (in Chinese) [朱丽虹、蔡加法、李晓莹、邓彪、刘宝林 2010 物理学报 **59** 4996]
- [10] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D 1999 *Science* **286** 945
- [11] Pradeesh K, Yadav G S, Singh M, Prakash G V 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 44
- [12] Mitzi D B 1996 *Chem. Mater.* **8** 791
- [13] Li Y Y, Zheng G L, Lin C K, Lin J 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 1990
- [14] Mercier N, Poiroux S, Riou A, Batail P 2004 *Inorg. Chem.* **43** 8361
- [15] Braun M, Tuffentsamme W, Wachtel H, Wolf H C 1999 *Chem. Phys. Lett.* **307** 373
- [16] Lemmerer A, Billing D G 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 1290
- [17] Takeoka Y, Asai K, Rikukawa M, Sanui K 2001 *Chem. Commun.* **24** 2592
- [18] Era M, Yoneda S, Sano T, Noto M 2003 *Thin Solid Films* **438** 322
- [19] Cheng Z Y, Lin J 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 2646
- [20] Tabuchi Y, Asai K, Rikukawa M, Sanui K, Ishigure K 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 837
- [21] Hartridge A, Krishna M G, Bhattacharya A K 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 859
- [22] Li C R, Cui M Y, Sun Q T, Dong W J, Zheng Y Y, Tsukamoto K, Tang W H 2010 *J. Alloys Compound* **504** 498
- [23] Tanaka K, Takahashi T, Kondo T, Umabayashi T, Asai K, Ema K 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045312
- [24] Ema K, Inomata M, Kato Y, Kunugita H, Era M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257401

Bandgap energy tuning and photoelectrical properties of self-assembly quantum well structure in organic-inorganic hybrid perovskites^{*}

Zheng Ying-Ying[†] Deng Hai-Tao Wan Jing Li Chao-Rong[‡]

(Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(Received 30 January 2011; revised manuscript received 24 February 2011)

Abstract

Organic-inorganic hybrid perovskite materials have excellent performance in optical, electrical and magnetic properties. The energy-band structure of the hybrid materials can be tuned at the molecular level. In this paper, thin films of hybrid perovskite $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$, n is the number of two-dimensional inorganic-sheet) have been successfully prepared by a simple spin-coating method. The effects of the inorganic-sheet number (n) on the crystal structure, bandgap energy, exciton binding energy, photoluminescent emission and photoconductive performance of the hybrid materials have been investigated systematically. With the increasing of inorganic-sheet number, the exciton absorption peak shows an obvious red shift, the bandgap becomes narrow, and the exciton binding energy decreases. Further, the exciton is separated into holes and electrons easily due to the expansion of the exciton Bohr radius and, moreover, the carrier mobilities are increased due to the increasing of inorganic-layer thickness. Consequently, the photoconductivity of the films is greatly enhanced.

Keywords: hybrid perovskite, quantum well, bandgap energy, photoelectrical properties

PACS: 73.50.Pz, 78.67.De, 78.40.Ha, 78.55.Hx

^{*} Project supported by the Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department, China (Grant No. Y201019087), the Science Foundation of Zhejiang Sci-Tech University, China (Grant No. 0713676-Y), and the Young Researchers Foundation of Key Lab of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, China (Grant No. 2010 QN 05).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengyy1718@yahoo.com.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: crli@zstu.edu.cn