

CsPbBr₃纳米晶电子辐照效应研究

张博文 韩丹 薛梦芸 曹荣幸 李红霞 曾祥华 薛玉雄

Effect of electron irradiation on CsPbBr₃ perovskite nanocrystal

ZHANG Bo-wen, HAN Dan, XUE Meng-yun, CAO Rong-xing, LI Hong-xia, ZENG Xiang-hua, XUE Yu-xiong

引用本文:

张博文, 韩丹, 薛梦芸, 曹荣幸, 李红霞, 曾祥华, 薛玉雄. CsPbBr₃纳米晶电子辐照效应研究[J]. *中国光学*, 2024, 17(1): 178–186. doi: 10.37188/CO.2023–0044

ZHANG Bo-wen, HAN Dan, XUE Meng-yun, CAO Rong-xing, LI Hong-xia, ZENG Xiang-hua, XUE Yu-xiong. Effect of electron irradiation on CsPbBr₃ perovskite nanocrystal[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(1): 178-186. doi: 10.37188/CO.2023-0044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2023–0044>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锰离子掺杂纯无机钙钛矿纳米晶及应用

Mn²⁺-doped CsPbX₃ (X=Cl, Br and I) perovskite nanocrystals and their applications

中国光学 (中英文). 2019, 12(5): 933 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0933>

近红外光热转换纳米晶研究进展

Research progress of near-infrared photothermal conversion nanocrystals

中国光学 (中英文). 2017, 10(5): 541 <https://doi.org/10.3788/CO.20171005.0541>

Na₅[B₂P₃O₁₃]晶体的紫外-远红外光谱分析

Analysis of ultraviolet-far-infrared spectra of Na₅[B₂P₃O₁₃] crystal

中国光学 (中英文). 2019, 12(5): 1118 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1118>

掺铥光纤 γ 射线辐照效应实验研究

Experimental investigation of gamma-ray irradiation effect on Tm-doped fibers

中国光学 (中英文). 2018, 11(4): 610 <https://doi.org/10.3788/CO.20181104.0610>

基于第一性原理的钙钛矿材料空位缺陷研究

Investigation of self-doping in perovskites with vacancy defects based on first principles

中国光学 (中英文). 2019, 12(5): 1048 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1048>

基于电荷转移的钙钛矿单晶和多晶材料表面增强拉曼散射研究

Charge transfer induced surface enhanced Raman scattering of single crystal and polycrystal perovskites

中国光学 (中英文). 2019, 12(5): 952 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0952>

文章编号 2097-1842(2024)01-0178-09

CsPbBr₃ 纳米晶电子辐照效应研究

张博文¹, 韩丹^{1*}, 薛梦芸², 曹荣幸¹, 李红霞¹, 曾祥华¹, 薛玉雄^{1*}

(1. 扬州大学 电气与能源动力工程学院, 江苏 扬州 225000;

2. 扬州大学 物理与科学技术学院, 江苏 扬州 225002)

摘要: 钙钛矿材料具有优异的光学性能和较高的载流子迁移率, 成为空间太阳能电池领域极具竞争力的材料。然而空间粒子辐照容易改变材料结构和光学性能, 导致其性能下降。为了探究电子辐照对 CsPbBr₃ 材料结构与光学特性的影响规律, 本文开展了 CsPbBr₃ 材料电子辐照实验, 利用高分辨透射电子显微镜表征 CsPbBr₃ 纳米晶微观形貌, 并通过 X 射线衍射分析和 X 射线光电子能谱分析进一步探究晶体结构的变化趋势。研究发现: 电子辐照后 CsPbBr₃ 纳米晶形貌变得粗糙, 尺寸明显减小, 并且纳米晶在高剂量电子辐照下变得紧凑, 形成纳米团簇。其次, 通过稳态紫外-可见吸收光谱图与光致发光光谱图表征 CsPbBr₃ 材料的光学性能, 并利用第一性原理计算分析辐照后晶格膨胀带来的带隙变化。研究证明电子辐照后纳米晶颜色加深, 影响钙钛矿的透光率, 进而增强了样品对光的吸收性能, 同时电子辐照能够分解 CsPbBr₃ 纳米晶, 特别是高剂量辐照后其光致发光性能降低了 53.7% ~ 78.6%。本文研究结果为钙钛矿纳米晶空间辐射损伤机理及应用研究提供了数据支撑。

关键词: CsPbBr₃ 钙钛矿; 电子辐照; 晶体结构; 光学性能

中图分类号: O76; O43 文献标志码: A doi: 10.37188/CO.2023-0044

Effect of electron irradiation on CsPbBr₃ perovskite nanocrystal

ZHANG Bo-wen¹, HAN Dan^{1*}, XUE Meng-yun², CAO Rong-xing¹, LI Hong-xia¹,

ZENG Xiang-hua¹, XUE Yu-xiong^{1*}

(1. College of Electrical, Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225000, China;

2. College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

* Corresponding author, E-mail: han@yzu.edu.cn; xyxue@yzu.edu.cn

Abstract: With excellent optical properties and high carrier mobility, perovskite materials have become highly competitive materials in the field of space solar cells. However, space particle irradiation can change the structure and optical properties of materials, leading to a rapid degradation of device performance. In order to investigate the influence of electron irradiation on the structure and optical properties of CsPbBr₃ nano-

收稿日期: 2023-03-15; 修订日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No. 12004329); 强脉冲辐射环境模拟与效应国家重点实验室开放基金 (No. SKLIPR2115); 空间环境材料行为及评价技术国家级重点实验室基金 (No. WDZC-HGD-2022-11)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 12004329); Open Project of State Key Laboratory of Intense Pulsed Radiation Simulation and Effect (No. SKLIPR2115); Foundation of National Key Laboratory of Materials Behavior and Evaluation Technology in Space Environment (No. WDZC-HGD-2022-11)

crystals, we conducted electron irradiation experiments on CsPbBr₃ materials, characterized the microscopic morphology of CsPbBr₃ nanocrystals by high-resolution transmission electron microscopy. Moreover, we investigated the variation trend of crystal structure by X-ray diffraction analysis and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The results revealed electron irradiation caused the CsPbBr₃ nanocrystals to become rough and significantly decrease in size. The nanocrystal became compact and formed nanocluster under high-dose electron irradiation. Furthermore, the optical properties of CsPbBr₃ materials were characterized using steady-state UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra. The analysis of lattice expansion-induced bandgap changes after irradiation was performed using first principles calculations. It is demonstrated that electron irradiation deepened the color of nanocrystals and affected the light transmittance of CsPbBr₃ nanocrystalline, thereby enhancing the optical absorption performance of the samples. However, electron irradiation also led to the decomposition of CsPbBr₃ nanocrystals, resulting in a significant reduction in luminescence intensity of the CsPbBr₃ by 53.7%–78.6% after high-dose irradiation. These findings provide valuable data support for the study of spatial radiation damage mechanisms and the application of perovskite nanocrystals.

Key words: CsPbBr₃ perovskite; electron radiation; crystal structure; optical properties

1 引言

卤素钙钛矿材料具有优异的光学性能、可调节带隙、优异的载流子迁移率等优势^[1]。此外,其光电转换效率已从一开始的 3.8% 增长到近期的 25.5%, 逐渐比肩硅电池, 已接近商业化应用水平, 因此, 有望在太阳能电池领域得到更广泛的应用^[2-4]。采用钙钛矿材料研制的太阳能电池通常具有高功率转换效率和高比功率, 现已成为第三代新型太阳能电池^[5]。目前, 由 Oxford PV 团队制备的硅/钙钛矿太阳能电池的转换效率为 29.52%, 已达到世界领先水平^[6]。然而, 由于钙钛矿材料对外界空间环境具有高度敏感性, 导致钙钛矿太阳能电池的大规模应用仍面临挑战和瓶颈。另外, 用于空间的钙钛矿太阳能电池会不可避免地受到高能粒子和射线的辐照, 导致太阳能电池难以长期稳定工作^[7]。因此, 研究钙钛矿材料结构与光学特性的辐照稳定性具有重要意义。

在空间应用中, 用于航天器和卫星的钙钛矿太阳能电池不可避免地会暴露于范艾伦辐射带、银河宇宙线和太阳粒子事件引起的粒子和射线辐照中, 导致其材料退化和性能下降^[8]。科研人员针对钙钛矿材料的辐照效应开展了一系列研究工作, 以揭示材料的本征抗辐射性能。Kanaya 和 Nickel 等研究了质子辐照对杂化钙钛矿材料晶体

结构和发光性能的影响。研究表明钙钛矿材料在质子辐射下具有很强的稳定性, 且由辐照引起的缺陷态会使得电荷复合减少, 延长发光时间^[9-10]。Boldyreva 等分析了 0-50 krad(Si) 的 γ 射线对四重阳离子钙钛矿吸收层光学性能的影响。研究发现, 辐照后的钙钛矿发光光谱会出现峰值红移, 并且发光强度显著增加^[11]。然而, 在电子辐照下, 钙钛矿材料具有不同的辐射稳定性。Aleksandra^[12] 等发现 MAPbI₃ 材料具有优异的耐辐射性能, 在 1000 Mrad(Si) 电子辐照下, 其光伏性能没有显著变化。冯远皓^[13] 等研究了无机钙钛矿太阳能材料 Cs₂AgBiBr₆ 在透射电子显微镜下观察到的受电子束辐照后的情况, 结果表明: 因辐照分解效应导致单晶 Cs₂AgBiBr₆ 表面原子丢失, 最先发生微小的晶格调整, 生成初始的降解产物为 Cs₃Bi₂Br₉; 在持续电子束辐照下, 单晶 Cs₂AgBiBr₆ 的降解产物为 Cs₃Bi₂Br₉、BiBr₃、CsAgBr₂ 和 AgBr, 并提出了电子束辐照下可能发生的两种分解反应方式的复合降解机制。Gao^[14] 等研究了 FA_{0.95}Cs_{0.05}PbI_{2.7}Br_{0.3} 在不同辐照剂量下的结构和光学特性的变化规律, 证明在 400 Mrad(Si) 电子辐照下, 材料的结构发生了辐解反应。此外, Dang^[15] 等研究了高能电子辐照对不同形状和尺寸的 CsPbBr₃ 纳米晶体结构的影响。研究发现电子辐照后 CsPbBr₃ 纳米晶体开始发生放射分解, 一部分溴原子被电子激发脱附, 一部分 Pb²⁺ 离子

被还原为 Pb^0 。同样, Chen^[16] 通过透射电子显微镜研究了 CsPbI_3 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 卤化物钙钛矿薄膜的电子束辐照效应。研究发现在高剂量率的连续电子束照射下, CsPbI_3 在照射区域内表现出相当快速的形态变化和成分降解, 然而, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜主要在照射区域的外围上/外部发生结构损伤, 而照射区域内结构相对完整^[16]。上述研究虽然得到了一些重要成果, 但有关电子辐照对钙钛矿材料结构及光学性能的影响机制尚不清晰, 因此, 需要对电子辐照后材料的结构变化与光学性能展开相关研究。

本文选用微晶玻璃封装的全无机钙钛矿 CsPbBr_3 纳米晶作为研究对象, 利用高分辨透射电子显微镜表征 CsPbBr_3 纳米晶的微观形貌, 并利用 X 射线衍射分析和 X 射线光电子能谱分析进一步探究晶体结构的变化趋势。利用稳态紫外-可见吸收光谱图与光致发光光谱图分析电子辐照对 CsPbBr_3 纳米晶光学性能的影响, 并利用第一性原理计算分析了辐照后晶格膨胀引起的带隙变化。最后, 对电子辐照后的钙钛矿进行高温的热处理实验, 分析退火后样品的发光性能。本文得到了钙钛矿本征辐照稳定性的相关信息, 可为开发面向空间太阳能电站的钙钛矿太阳能电池提供数据支撑。

2 实验方案与计算方法

2.1 实验材料制备

使用传统的高温固相法制备实验样品。制备过程主要包括两步: 第一步通过高温熔融玻璃以制备前驱体玻璃; 第二步对原位析晶进行二次热处理。具体制备过程如下: (1) 将 SiO_2 、 Cs_2CO_3 、 PbBr_2 等相关成分充分混合并研磨成粉末, 装在坩埚中, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温箱式炉中熔化 15 分钟; (2) 将熔融玻璃倒在提前预热过的不锈钢板上, 将其冷却至室温, 获得前体玻璃; (3) 将获得的样品放入高温马弗炉中, 控制温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 退火 4 小时以去除内部热应力; (4) 将获得的样品进行两面打磨抛光并切成适当的大小, 放入高温马弗炉中, 在 $470\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热处理, 待马弗炉降至室温后即可获得微晶玻璃封装的全无机钙钛矿纳米晶。微晶玻璃具有很强的物理化学稳定性, 并且高密度和均匀的玻璃基底可以使钙钛矿

纳米晶免受周围环境的干扰, 用以创造一个隔绝水氧的理想环境。制备好的实验样品如图 1 所示, CsPbBr_3 以球形纳米晶的形式均匀分散在玻璃基底中, 其平均粒径约为 20 nm 。

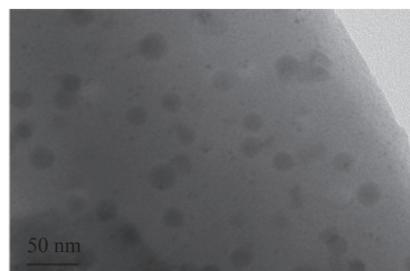


图 1 CsPbBr_3 材料高分辨透射电子显微镜图像

Fig. 1 High-resolution transmission electron microscopy image of the CsPbBr_3 material

2.2 辐照实验条件

为确定能量, 首先利用 Casino 软件^[17] 模拟不同能量电子在 CsPbBr_3 中的穿透情况。如图 2(a) 所示, 通过分析实验样品的透射电子显微镜测试 (Transmission Electron Microscope, TEM) 图像可知, 样品厚度为 400 nm , 其中钙钛矿层的厚度为 12 nm 。微晶玻璃 (材料为 SiO_2) 体积为: $50\text{ nm}\times 50\text{ nm}\times 400\text{ nm}$, 其中 CsPbBr_3 体积为: $12\text{ nm}\times 12\text{ nm}\times 12\text{ nm}$ 。由上述参数设置相同的模型尺寸, 选择不同能量 ($0\text{--}2\text{ MeV}$) 的电子进行模拟, 粒子总数设置为 1000 个。研究发现, 2 MeV 能量的电子可以完全穿透微晶玻璃封装的钙钛矿, 并产生少量的二次电子 (图 2(b) (彩图见期刊电子版))。

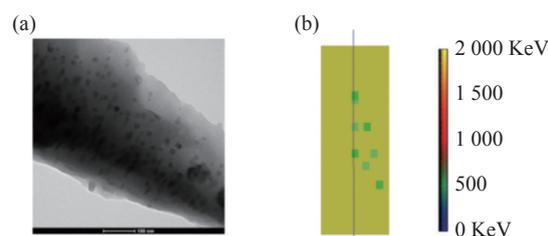


图 2 (a) CsPbBr_3 材料的 TEM 图像; (b) 能量为 2 MeV 的电子的入射情况

Fig. 2 (a) The TEM image of the CsPbBr_3 material; (b) the incidence of electrons with an energy of 2 MeV

本文 CsPbBr_3 辐照实验选择 2 MeV 电子, 剂量分别选择为 5 Mrad (Si) 、 25 Mrad (Si) 、 50 Mrad (Si) 。为了便于比较, 对于 0 Mrad (Si) 、 5 Mrad (Si) 、 25 Mrad (Si) 、 50 Mrad (Si) 剂量下的钙钛矿纳米晶分别命名为 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50。

2.3 第一性原理参数设置

本文基于密度泛函理论利用 Vienna Abinitio Simulation Package (VASP)^[18] 软件包进行第一性原理计算, 分析辐照后晶格膨胀引起的带隙变化。采用广义梯度近似 Generalized Gradient Approximation (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法进行交换关联泛函^[19]。结构优化过程中, 网格大小选择为 $6 \times 6 \times 6$, 能量和力的收敛精度分别为 10^{-6} eV 和 10^{-2} eV/Å。在优化结构上, 通过使用 PBE 方法和杂化泛函 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE06) 获得电子能带结构。

3 结果与讨论

3.1 电子辐照对钙钛矿纳米晶形貌的影响

宏观形貌上, 电子辐照后 CsPbBr₃ 纳米晶的颜色发生了明显变化, 如图 3 (彩图见期刊电子版) 所示。

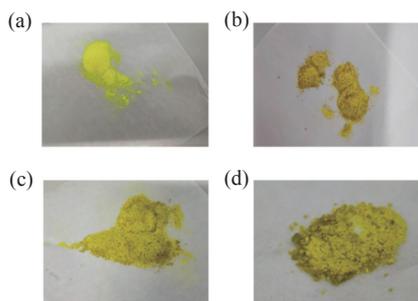


图 3 (a) PNC-0; (b) PNC-5; (c) PNC-25; (d) PNC-50 样品图
Fig. 3 Sample diagrams of (a) PNC-0, (b) PNC-5, (c) PNC-25, and (d) PNC-50

从图 3 中可以看出, 未辐照样品颗粒均匀且呈浅黄色, 在电子辐照下 CsPbBr₃ 纳米晶颜色变成暗黄色。在 5 Mrad (Si) 剂量下纳米晶周围开始

出现棕色的玻璃颗粒, 棕色颗粒尺寸随着剂量增加而逐渐增大。由于 CsPbBr₃ 纳米晶是被玻璃包裹的, 故电子辐照会在玻璃光学带隙附近产生吸收带, 形成玻璃色心, 进而改变 CsPbBr₃ 纳米晶的颜色并出现棕色玻璃颗粒。

为了探究电子辐照对样品晶体形貌的影响, 对辐照后的样品进行了 TEM 测试。从图 4 (a)~4 (d) (彩图见期刊电子版) 可以看出, 辐照前后 CsPbBr₃ 纳米晶都均匀分布在玻璃基质中。同时由于电子辐照后微晶玻璃中会产生缺陷, 故玻璃中的辐照缺陷可以捕捉更多的光子, 从而导致透过率逐渐减小, 玻璃中不可避免地出现色心, 呈现为明显白色透明物。这与 CsPbBr₃ 粉末颜色变黄现象一致。在 5 Mrad (Si) 剂量下, 色心多出现在样品表面, 随着剂量逐渐增加, 样品内部开始出现色心。随后, 利用高分辨透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 进一步对 CsPbBr₃ 纳米晶进行高分辨率微观形貌表征 (图 4 (e)~4 (h))。可以看出辐照前后样品都具有清晰的晶格条纹。辐照前 CsPbBr₃ 的晶格间距为 0.290 nm, 表明样品为 (200) 晶面。当剂量增加到 25 Mrad (Si) 和 50 Mrad (Si) 时, 样品中的晶格间距发生变化 (分别为 0.275 nm 和 0.252 nm), 它们分别属于 PbO₂ 的 (120) 晶面和金属 Pb (200) 的晶面。此外, 在大剂量电子辐照下, CsPbBr₃ 纳米晶会出现明显的结构分解现象。因此, 电子辐照后样品形貌出现了较大变化, 其变得粗糙不均匀, 尺寸明显减小。此外, 纳米晶在辐照后变得紧凑, 形成纳米团簇。同时还可以观察到 CsPbBr₃ 纳米晶在大剂量电子辐照下开始分解, 形成金属 Pb 及其氧化物 PbO₂ 的小颗粒。

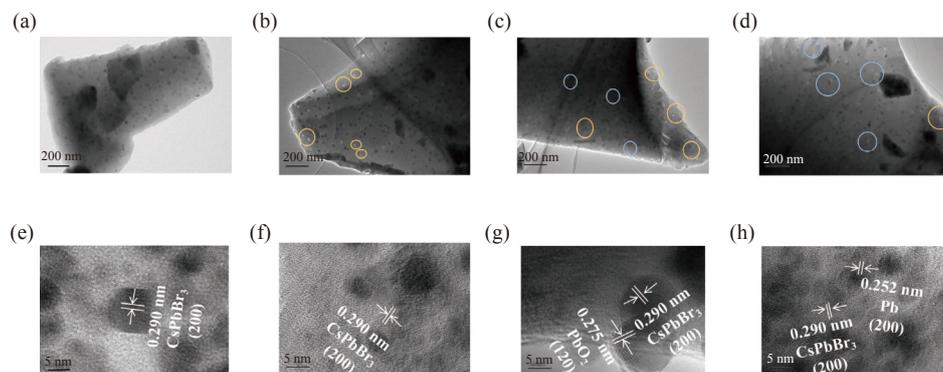


图 4 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50 的 (a-d) TEM 图像和 (e-h) HRTEM 图像

Fig. 4 (a-d) The TEM images and (e-h) HRTEM images of PNC-0, PNC-5, PNC-25, and PNC-50

为了深入探究样品晶体结构的变化趋势,分别对 4 种样品进行 X 射线衍射分析(X-Ray diffraction, XRD)和 X 射线光电子能谱分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS),如图 5(彩图见期刊电子版)所示。由图 5(a)可知,未辐照 CsPbBr₃ 纳米晶出现(110)和(200)晶面衍射峰,电子辐照后, CsPbBr₃ 纳米晶位于 19.2°和 30.1°的(110)和(200)晶面依然存在。然而,在 25 Mrad(Si)和 50 Mrad(Si)剂量下, CsPbBr₃ 的(110)和(200)衍射峰存在一定程度的削弱,证明大剂量电子辐照会影响钙钛矿的结晶性。图 5(b)~5(d)显示了 CsPbBr₃ 纳米晶的 Pb 4f, Br 3d 以及 Si 2p 轨道图谱随辐照剂量的变化曲线。可见:随着剂量增加, Br 3d 轨道向结合能低能区移动,这是因为 Br 原子周围的电子云密度出现了明显变化, Br 原子得

到电子,降低了 Br 原子结合能。同时 Br 3d 轨道的 XPS 峰面积明显变小,证明 CsPbBr₃ 纳米晶存在分解现象。对于 Pb 4f 轨道, CsPbBr₃ 纳米晶位于 141.1 eV 和 145.2 eV 位置的峰属于金属氧化物 PbO₂, 并且在 5 Mrad(Si)剂量下峰的位置和强度变化不明显,但当剂量继续增大时,出现了属于金属 Pb 的峰(142.8 eV 和 138.1 eV),同时可观察到二价 Pb 的峰向结合能低能区移动(143.6 eV 和 138.8 eV),二价 Pb 峰的面积变小。这些现象进一步证实了 CsPbBr₃ 在电子辐照下会出现明显的结构分解。此外,由于电子辐照后微晶玻璃中产生了自由电子或空穴,导致 Si 2p 的轨道出现明显变化。自由电子占据玻璃中网络结构点阵上的空位,从而形成色心。因此 Si 2p 的轨道出现明显分裂,并且峰的面积发生明显变化。

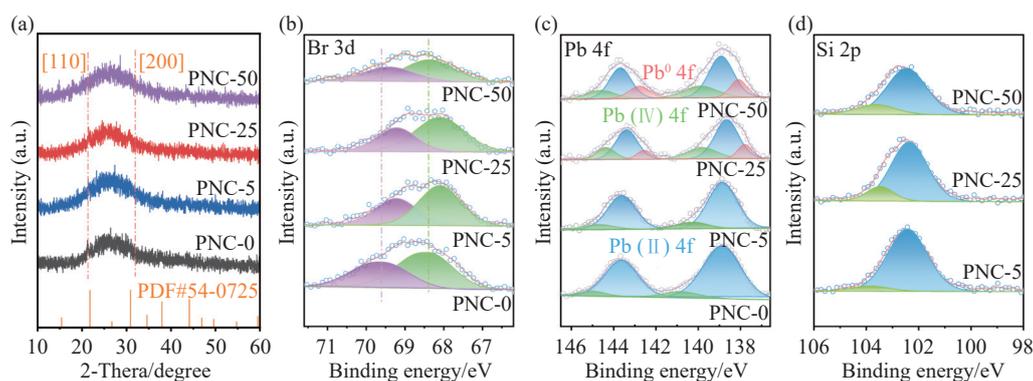


图 5 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50 的 (a) XRD 图; (b) Br 3d 轨道的 XPS 图谱; (c) Pb 4f 轨道的 XPS 图谱; (d) Si 2p 轨道的 XPS 图谱

Fig. 5 (a) The XRD patterns of PNC-0, PNC-5, PNC-25, and PNC-50; (b-d) the XPS patterns of Br 3d, Pb 4f, and Si 2p orbits

3.2 电子辐照对钙钛矿纳米晶光学性能的影响

钙钛矿的光学性能与晶体结构密切相关,因而利用稳态紫外-可见吸收光谱图(Ultraviolet and Visible Spectrophotometer, UV-VIS)与光致发光谱图(Photoluminescence, PL)分析电子辐照对 CsPbBr₃ 纳米晶光学性能的影响。从稳态紫外-可见吸收光谱图(图 6, 彩图见期刊电子版)可知,随着剂量的增加, CsPbBr₃ 纳米晶光吸收性能随之增强,这是因为在辐照前包裹样品的微晶玻璃无光吸收带,而在电子辐照后,微晶玻璃出现光吸收带,并且随着剂量增加,缺陷导致的色心能够捕获更多的光子,进而使得样品的光吸收性能总体呈增强趋势。同时辐照后样品对光的吸收波段并没有发生变化。图 6(b)为基于 UV-VIS 光谱通过

Tauc-plot 方法得到的辐照前后样品带隙变化情况。如图 6(b)插图所示,随着剂量的增加,样品带隙呈现增加的趋势。

除光吸收性能外,光致发光也是材料的重要光学性能,利用 PL 方法分析了 CsPbBr₃ 纳米晶的光致发光性能。如图 7(彩图见期刊电子版)所示, CsPbBr₃ 纳米晶存在明显的绿光发射,发光中心在 525 nm 附近。随着剂量的增加,样品的发光强度逐渐减弱,这可能是受结构分解以及色心的影响所致。另外,样品峰位出现了明显的蓝移,与带隙的变化一致。Hong 等报道了一种通过电子束辐照调节和增强 P3MT 纳米管光致发光(PL)特性的新方法,观察到 P3MT 纳米管溶液 PL 峰随着电子束剂量的增加而出现红移,证明峰位变

化与电子束库仑力的热效应明显相关^[20]。对于传统的无机半导体材料如 GaN、ZnO 和 CdS 等, 随着温度升高, 材料带隙会下降。这是因为声子数量的增加和热膨胀导致电子-声子相互作用增强(热膨胀的影响较小), 从而出现 PL 峰红移。然而, Pb 基钙钛矿和 Pb 基半导体在温度升高时, 会导致 PL 峰出现异常蓝移。Meloni 等通过价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM)来解释这种异常现象^[21]。与传统半导体不同, Pb 基钙钛矿氧化物的 VBM 和 CBM 均由 Bns-Xmp 和 Bnp-Xms 反结合轨道形成。因此, 晶格的热膨胀会导致 VBM 和 CBM 的势能发生轻微变化, 从而导致带隙扩大。Wang 等研究了不同温度下二维钙钛矿带隙的变化趋势, 表明在热膨胀相互作用和电子-声子相互作用都逐渐增强的情况下, 材料带隙会随温度的升高而增加^[22]。

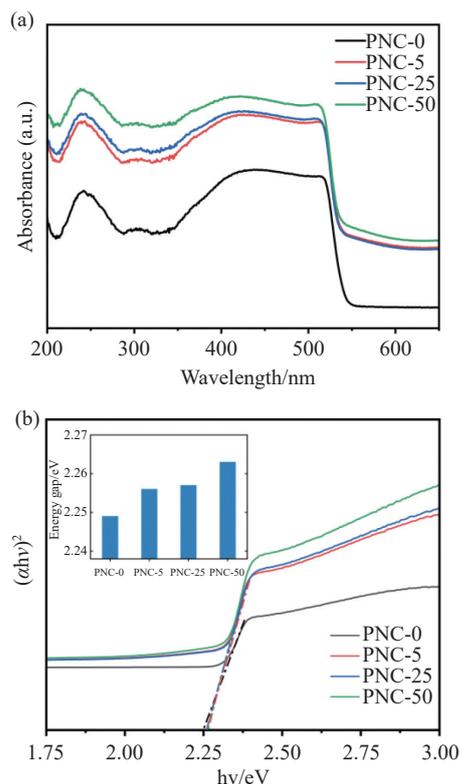


图 6 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50 的 (a) 吸收光谱和 (b) 带隙分布

Fig. 6 (a) The optical absorption spectra and (b) the band gap distribution of PNC-0, PNC-5, PNC-25, and PNC-50

为了定性分析晶格热膨胀和带隙升高的关系, 利用第一性原理计算分析不同晶格常数下带

隙的变化情况。首先, 构建本征模型 CsPbBr₃, 通过对材料整体施加 1%-5% 的应变以模拟不同程度的晶格膨胀, 计算结果如图 8 所示。由图 8 可知, 当不施加应变时, 材料的带隙值为 2.22 eV, 与上述实验值接近(2.24 eV)。随着应变逐渐增大, CsPbBr₃ 材料的带隙随之增加。该结果从侧面验证了晶格膨胀会导致钙钛矿材料的带隙升高。因此, 库仑力引起的电子束加热效应会导致 CsPbBr₃ 纳米晶的带隙随着温度的升高而逐渐增大, 从而 PL 峰出现蓝移。

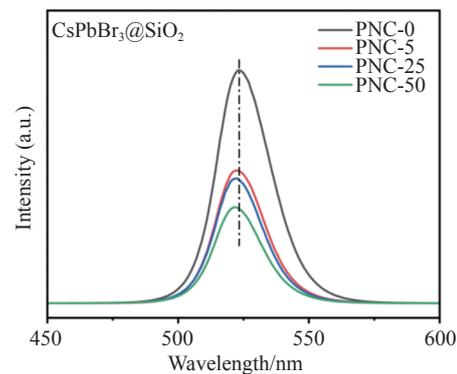


图 7 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50 光致发光光谱
Fig. 7 Photoluminescence spectra of PNC-0, PNC-5, PNC-25, and PNC-50

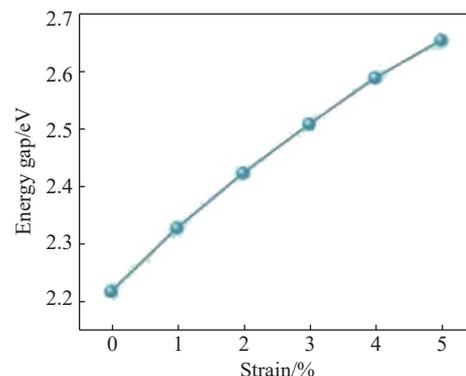


图 8 CsPbBr₃ 材料带隙随应变的变化
Fig. 8 The band gap of CsPbBr₃ material changes with strain

由上述试验结果可知, 钙钛矿纳米晶的发光特性主要受微观结构或色心的影响。为了进一步验证这一结论, 对电子辐照后的钙钛矿进行高温热处理实验, 对色心进行退火处理^[23], 并利用光致发光光谱测试退火后样品的发光性能。具体试验方法如下: (1) 研磨样品, 让 CsPbBr₃ 纳米晶分布得更加均匀, 增大受热面积; (2) 将样品置于空气中, 在 500 °C 高温下煅烧 12 个小时进行退火。

退火后 CsPbBr₃ 纳米晶形貌如图 9(彩图见期刊电子版)所示。可以看出,样品颜色发生了变化,颜色接近未辐照前样品的浅黄色,而且棕色玻璃颗粒消失,证明钙钛矿退火后色心得到恢复。退火后的钙钛矿光学性能如图 10(彩图见期刊电子版)所示。

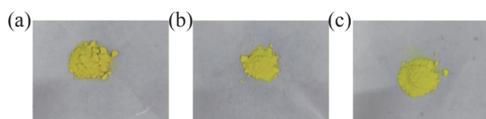


图 9 (a) PNC-5, (b) PNC-25, (c) PNC-50 高温退火后样品图

Fig. 9 The sample diagrams of annealed (a) PNC-5, (b) PNC-25, and (c) PNC-50

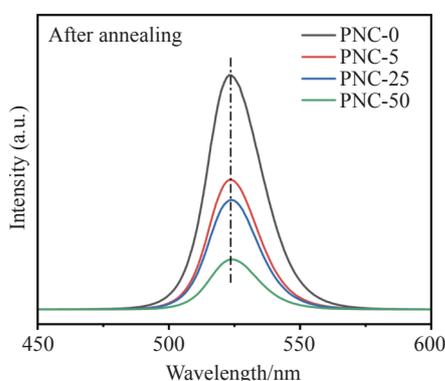


图 10 退火过后 PNC-0, PNC-5, PNC-25, PNC-50 的光致发光光谱

Fig. 10 Photoluminescence spectra of PNC-0, PNC-5, PNC-25, and PNC-50 after annealing

研究发现, CsPbBr₃ 纳米晶峰位几乎恢复至未辐照状态,然而样品的发光强度并未恢复。在

5 Mrad(Si) 剂量下,样品的性能得到一点恢复,然而在 25 Mrad(Si) 剂量下,发光性能甚至下降了 53.7%,在 50 Mrad(Si) 剂量下,发光性能下降了 78.6% 左右。上述表征结果证明色心消失不能明显改善纳米晶的光学性能。经电子辐照后,部分 CsPbBr₃ 纳米晶分解成了金属 Pb,并且有部分金属 Pb 被氧化成 PbO₂,钙钛矿结构发生明显变化,最终导致其光学性能发生变化。

4 结 论

本文研究了不同剂量电子辐照后微晶玻璃封装的 CsPbBr₃ 纳米晶结构与光学性能的变化规律,得出以下主要结论:(1)电子辐照后, CsPbBr₃ 纳米晶宏观上出现色心,且随着剂量的增加,色心颜色不断变深且向内延伸。(2)电子辐照后, CsPbBr₃ 纳米晶微观形貌变得粗糙,尺寸明显减小,在高剂量电子辐照下纳米晶变得紧凑,形成纳米团簇。在大剂量电子辐照下, CsPbBr₃ 纳米晶会出现明显的结构分解现象,形成金属 Pb 及其氧化物 PbO₂ 的小颗粒。(3)CsPbBr₃ 纳米晶光吸收性能随辐照剂量增加而增强,电子辐照后,微晶玻璃出现光吸收带,并且随着剂量增加,更多的色心缺陷能够捕获更多的光子,从而增强样品的整体光吸收性能。(4)表征材料光学性能实验证明电子辐照能够分解 CsPbBr₃ 纳米晶,特别是高剂量辐照后其光致发光性能降低 53.7%~78.6%。本文研究结果将为钙钛矿纳米晶空间辐射损伤机理及应用研究提供数据支撑。

参考文献:

- [1] 翟彤彤, 李云辉, 朱建伟, 等. 卤化物钙钛矿纳米晶的电化学发光研究进展[J]. 分析化学, 2023, 51(5): 642-651. ZHAI T T, LI Y H, ZHU J W, *et al.*. Progress in electrochemiluminescence of halide perovskites nanocrystals[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(5): 642-651. (in Chinese)
- [2] 王婷, 魏奇, 付强, 等. 钙钛矿光伏电池封装材料与工艺研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(9): 1321-1344. WANG T, WEI Q, FU Q, *et al.*. Review of perovskite photovoltaic cell encapsulation material and technology[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(9): 1321-1344. (in Chinese)
- [3] 董国华, 郝丽娟, 张文治, 等. 碳量子点纳米材料在铅卤钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(5): 707-722. DONG G H, HAO L J, ZHANG W ZH, *et al.*. Recent progress on the application of carbon quantum dots nano-materials in lead halogen perovskite solar photoelectric devices[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(5): 707-722. (in Chinese)
- [4] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014,

- 8(7): 506-514.
- [5] STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G. The renaissance of halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10): 2791-2802.
- [6] LIU X, LI J, WANG X, *et al.*. Inorganic lead-based halide perovskites: from fundamental properties to photovoltaic applications[J]. *Materials Today*, 2022, 61: 191-217.
- [7] TU Y G, WU J, XU G N, *et al.*. Perovskite solar cells for space applications: progress and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(21): 2006545.
- [8] 吴闻迪, 余婷, 陶蒙蒙, 等. 掺铋光纤 γ 射线辐照效应实验研究[J]. *中国光学*, 2018, 11(4): 610-614.
WU W D, YU T, TAO M M, *et al.*. Experimental investigation of gamma-ray irradiation effect on Tm-doped fibers[J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(4): 610-614. (in Chinese)
- [9] LANG F, JOŠT M, BUNDESMANN J, *et al.*. Efficient minority carrier detrapping mediating the radiation hardness of triple-cation perovskite solar cells under proton irradiation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1634-1647.
- [10] KANAYA S, KIM G M, IKEGAMI M, *et al.*. Proton irradiation tolerance of high-efficiency perovskite absorbers for space applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(22): 6990-6995.
- [11] BOLDYREVA A G, AKBULATOV A F, TSAREV S A, *et al.*. γ -Ray-induced degradation in the triple-cation perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(4): 813-818.
- [12] BOLDYREVA A G, FROLOVA L A, ZHIDKOV I S, *et al.*. Unravelling the material composition effects on the gamma ray stability of lead halide perovskite solar cells: MAPbI₃ breaks the records[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(7): 2630-2636.
- [13] 冯远皓, 柯小行, 隋曼龄. 无机双钙钛矿太阳能电池材料Cs₂AgBiBr₆在电子束辐照下的降解行为研究[J]. *电子显微学报*, 2020, 39(1): 1-8.
FENG Y H, KE X X, SUI M L. Effect of electron irradiation on inorganic double perovskite solar cell material Cs₂AgBiBr₆[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2020, 39(1): 1-8. (in Chinese)
- [14] GAO L, TAO K ZH, SUN J L, *et al.*. Gamma-ray radiation stability of mixed-cation lead mixed-halide perovskite single crystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(3): 2102069.
- [15] DANG ZH Y, SHAMSI J, PALAZON F, *et al.*. *In situ* transmission electron microscopy study of electron beam-induced transformations in colloidal cesium lead halide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2124-2132.
- [16] CHEN X Y, WANG ZH W. Investigating chemical and structural instabilities of lead halide perovskite induced by electron beam irradiation[J]. *Micron*, 2019, 116: 73-79.
- [17] HOVINGTON P, DROUIN D, GAUVIN R. CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction—part I: description of the program[J]. *Scanning*, 1997, 19(1): 1-14.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [19] KHUILI M, FAZOUAN N, EL MAKARIM H A, *et al.*. First principle study of structural, electronic, optical and electrical properties of Ga doped ZnO with GGA and mBJ approximations[J]. *Journal of Physics:Conference Series*, 2016, 758(1): 012024.
- [20] HONG Y K, PARK D H, PARK S K, *et al.*. Tuning and enhancing photoluminescence of light-emitting polymer nanotubes through electron-beam irradiation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(4): 567-572.
- [21] MELONI S, PALERMO G, ASHARI-ASTANI N, *et al.*. Valence and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(41): 15997-16002.
- [22] WANG SH, MA J Q, LI W C, *et al.*. Temperature-dependent band gap in two-dimensional perovskites: thermal expansion interaction and electron-phonon interaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(10): 2546-2553.
- [23] GLEADOW A J W, DUDDY I R. A natural long-term track annealing experiment for apatite[J]. *Nuclear Tracks*, 1981, 5(1-2): 169-174.

作者简介:



张博文(1999—),男,江苏盐城人,硕士研究生,主要从事材料辐射效应研究,结构光学表征模拟研究。E-mail: ZBW13365187700@hotmail.com



韩丹(1993—),男,吉林长春人,博士,讲师,2021年于山东大学获得博士学位,现为扬州大学电气与能源动力工程学院讲师,主要从事微纳尺度热传导研究、二维材料载流子输运机制分析、二维材料机械性质分析,材料辐射屏蔽效应等方面的研究工作。E-mail: han@yzu.edu.cn



薛玉雄(1975—),男,陕西佳县人,教授。现为扬州大学电气与能源动力工程学院教授,校特聘教授。主要从事空间辐射效应及空间环境探测技术研究。E-mail: xyxue@yzu.edu.cn

《光学 精密工程》(半月刊)

- 中国光学开拓者之一王大珩院士亲自创办的新中国历史最悠久的光学期刊
- 现任主编为国家级有突出贡献的青年科学家曹健林博士
- Benjamin J Eggleton, John Love 等国际著名光学专家为本刊国际编委

《光学 精密工程》主要栏目有现代应用光学(空间光学、纤维光学、信息光学、薄膜光学、光电技术及器件、光学工艺及设备、光电跟踪与测量、激光技术及设备);微纳技术与精密机械(纳米光学、精密机械);信息科学(图像处理、计算机应用与软件工程)等。

- * 美国工程索引 EI 核心期刊
- * 中国出版政府奖期刊提名奖
- * 中国精品科技期刊
- * 中文核心期刊
- * 百种中国杰出学术期刊
- * 中国最具国际影响力学术期刊

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

中国仪器仪表学会

地址:长春市东南湖大路 3888 号

电话:0431-86176855

电邮:gxjmgc@sina.com

定价:100.00 元/册

邮编:130033

传真:0431-84613409

网址:<http://www.eope.net>