

透射电镜在钙钛矿量子点表征中的应用

梁国弘¹, 李亚新¹, 袁龙飞¹, 石璘²

(1.天津大学化工学院, 天津 300350; 2.天津大学地球系统科学学院, 天津 300072)

摘要: 钙钛矿量子点 (PeQDs) 由于其优异的电致发光、高电荷迁移率、长载流子寿命的特点和高荧光量子产率等优点, 近年来备受科技工作者的关注。透射电镜(TEM)是分析 PeQDs 尺寸、形貌、晶体状态和微观结构的一种重要表征方法。然而, 作为照明源的 TEM 电子束能量较高, 导致电子束敏感样品的形态发生变化(融合或熔化)和晶体结构衰退。为此, 调控电子束剂量分别对 CsPbBr₃ 和 CsPbI₃ 量子点进行辐照处理, 探究透射电镜电子束剂量对 PeQDs 形貌和晶体结构的影响。透射成像和扫描透射成像测试表明, 在合适的电子束剂量辐照下, 一定时间内对样品进行表征, 能够得到清晰且真实的电镜图像, 为 PeQDs 的 TEM 表征工作提供指导思路。

关键词: 透射电镜; 钙钛矿量子点; 缺陷

中图分类号: TB34;TN304.2;TH742

文献标识码: B

Application of TEM in the characterization of perovskite quantum dots

Liang Guohong¹, Li Yaxin¹, Yuan Longfei¹, Shi Lin²

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Perovskite quantum dots (PeQDs) have come into public view owing to excellent electroluminescence, high charge mobility, long carrier lifetime, and high photoluminescence quantum yield. Transmission electron microscopy (TEM) is an excellent characterization method to analyze the size, morphology, crystalline state, and microstructure of PeQDs. Nevertheless, the electron beam of TEM as an illumination source provides high energy, which causes morphological variation (fusion and melting) and recession of the crystalline structure in low radiolysis tolerance specimens. CsPbBr₃ and CsPbI₃ quantum dots were irradiated with different electron beam dose to explore the effect of electron beam on morphology and crystal structure of PeQDs. TEM and scan transmission electron microscopy(STEM) tests indicate that the sample can be characterized within a certain period of time at appropriate electron beam dose. This

method provides a guideline for TEM characterization of PeQDs.

Keywords: transmission electron microscopy; perovskite quantum dots; defect

透射电镜(Transmission electron microscope, TEM)是以极短波长的电子束作为照明源,经由聚光镜系统的电磁透镜将其聚焦成一束近似平行的光线穿透样品,再经成像系统的电磁透镜成像和放大,最后投射到荧光屏上形成所观察的图像。作为材料表征的重要工具之一,能在不同尺度对材料的形态及微观结构进行研究^[1-3],配合能谱仪和电子能量损失谱仪可以对样品元素进行化学信息分析,广泛应用于化学、材料科学、生命科学以及地质学等许多科学领域^[4-7]。

钙钛矿量子点(PeQDs)具有可调节的带隙、优异的电致发光、高电荷迁移率、长载流子寿命的特点和高荧光量子产率等优点,作为一种性能优越的半导体发光材料备受世界范围内科技工作者的关注^[8]。近几年来,钙钛矿因其卓越的性能在许多光电应用中显示出广阔的前景,并已成功应用于光伏电池,光电探测器,激光器,发光二极管等诸多领域^[9]。作为光电材料,PeQDs分为有机无机杂化钙钛矿量子点、纯无机CsPbX₃量子点、无机无铅双钙钛矿量子点。随着研究地不断深入,对PeQDs的尺寸、形貌、结晶状态以及微观结构的表征研究显得越来越重要。TEM具有极高的分辨率和放大倍数,能够直观地展示材料微观形态和微区结构,从而成为研究量子点晶体结构与性能的一种重要手段^[10,11]。但是,TEM是以波长极短的电子束作为照明源,这些高能电子与样品发生碰撞后会对样品造成形态学方面的变化(材料融合或熔化)和结晶结构的衰退^[12]。PeQDs作为典型的电子束敏感材料,当承受几百到几千个电子的辐照时就会表现出“样品来不及聚焦就照坏了”,产生辐照缺陷^[13, 14,15]。

尽管PeQDs对电子束辐照敏感,但由于该材料在能源研究领域非常重要,如何实现对PeQDs材料的形态学、粒径以及结晶状态更好的表征具有极其重要的意义。目前研究者们采用低压高分辨电镜、直接电子探测器、冷冻透射电镜、碳沉积处理等^[16-19]等技术研究该材料的微观结构,提高电镜图像质量。Yu等人通过降低辐照剂量,在80 kV加速电压下使用球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)揭示了CsPbBr₃的微观结构^[20]。Dos Reis利用会聚束电子衍射(CBED)证实了CsPbBr₃量子点的四方相结构,并进而结合电子叠层衍射成像,在低剂量条件下获得了Br的成像,为无机卤化物钙钛矿材料的成像提供了新的解决方案^[21]。Li等人利用低温透射电镜成功地获得MAPbI₃的原子结构衍射图像^[22]。Cai等人在钙钛矿器件横截面样品上沉积了一层厚度约为10 nm的非晶碳膜,钙钛矿在STEM辐照了一段时间未受到任何损伤,其结果表明非晶碳膜可以有效地保护钙钛矿层^[23]。