

# 透射电镜在钙钛矿量子点表征中的应用

梁国弘<sup>1</sup>, 李亚新<sup>1</sup>, 袁龙飞<sup>1</sup>, 石璘<sup>2</sup>

(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 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 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 Guohong<sup>1</sup>, Li Yaxin<sup>1</sup>, Yuan Longfei<sup>1</sup>, Shi Lin<sup>2</sup>

(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. CsPbBr<sub>3</sub> and CsPbI<sub>3</sub> 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<sup>[1-3]</sup>,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<sup>[4-7]</sup>。

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<sup>[8]</sup>。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<sup>[9]</sup>。作为光电材料,PeQDs分为有机无机杂化钙钛矿量子点、纯无机CsPbX<sub>3</sub>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<sup>[10,11]</sup>。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<sup>[12]</sup>。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<sup>[13, 14,15]</sup>。

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<sup>[16-19]</sup>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CsPbBr<sub>3</sub>的微观结构<sup>[20]</sup>。Dos Reis利用会聚束电子衍射(CBED)证实了CsPbBr<sub>3</sub>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<sup>[21]</sup>。Li等人利用低温-透射电镜成功地获得MAPbI<sub>3</sub>的原子结构衍射图像<sup>[22]</sup>。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<sup>[23]</sup>。

尽管通过提高电镜硬件技术对钙钛矿的微观表征进行了近 5 年的研究,但对电镜和摄像装置等硬件要求比较高,需要较高的经济成本。为了更好的表征电子束敏感材料的形态学、粒径以及结晶状态,研究电子束敏感材料在普通透射电镜中的电子辐照损伤行为,并确定合理的观察条件和拍照方法具有极其重要的意义。本工作开发了一种简单可靠的 TEM 方法,通过调控电子束剂量对纯无机 CsPbX<sub>3</sub> 量子点 (CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub>) 样品进行辐照处理,探究透射电镜电子束剂量对 PeQDs 形貌和晶体结构的影响,为 PeQDs 的 TEM 表征工作提供指导思路。

## 1. 实验材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%,阿拉丁有限公司,上海);油酸(85%,阿拉丁有限公司,上海);油胺(80-90%,阿拉丁有限公司,上海);PbBr<sub>2</sub>(99.999%,阿拉丁有限公司,上海);PbI<sub>2</sub>(99.999%,阿拉丁有限公司,上海);正己烷(97.0%,阿拉丁有限公司,上海);1-十八烯(ODE,90%,阿拉丁有限公司,上海);乙酸甲酯(99%,阿拉丁有限公司,上海);光致发光光谱仪(PL,Horiba,FluoroMax-4);紫外可见吸收光谱仪(UV-vis,Thermo Fisher,Thermo Evolution 300);透射电镜(TEM,JEOL,JEM-F200)。

### 1.2 样品制备

**Cs-前驱液的制备:**将 0.20 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 mL 油酸, 10 mL 十八烯置入 100 mL 三口烧瓶内,在室温下使用真空泵除水除氧 15 min,随后温度升至 120 °C,继续真空干燥 15 min。再升至 150 °C,使 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与油酸完全反应,最终溶液澄清透明。反应结束后将真空状态换成氩气进行惰性气体保护,避免油酸铯被氧化,使用前将温度降至 90 °C。

**CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的制备及钝化:**将 102.7 mg PbBr<sub>2</sub>, 7.5 mL 十八烯, 0.75 mL 油酸, 0.75 mL 油胺,放入 100 mL 三口烧瓶中,室温下真空干燥 15 min,随后升至 120 °C 至所有无机盐全部溶解,保持温度 10 min。然后通入氩气保护,将温度升至 160 °C,待温度稳定后,取 0.8 ml 油酸铯前驱液注入到溴化铅中进行混合。反应 10 s 后,反应液由澄清状态逐渐转变为绿色浑浊液,即表示量子点已经生成。将粗产物在 9500 rpm 的高速离心机中离心 5 min,去除不参与反应的盐。除去上清液后,将沉淀分散至 10 mL 正己烷溶液中。然后再以 9500 rpm 的转速离心 5 min,除去混合液中多余的油酸、油胺、十八烯溶液以及大的沉淀颗粒,取清液收集待用。

**CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的制备及钝化:**将 92.2 mg PbI<sub>2</sub>, 10 mL 十八烯, 1 mL 油酸, 1 mL

油胺，放入 100 mL 三口烧瓶中，室温下真空干燥 15 min，随后升至 120 °C 至所有无机盐全部溶解，保持温度 10 min。然后通入氩气保护，将温度升至 170 °C，待温度稳定后，取 0.4 ml 油酸铯前驱液注入到碘化铅中进行混合。反应 10 s 后，反应液由澄清状态逐渐转变为红色浑浊液，即表示量子点已经生成。将粗产物在 9500 rpm 的高速离心机中离心 5 min，去除不参与反应的盐。除去上清液后，将沉淀分散至 10 mL 正己烷溶液中。然后再以 9500 rpm 的转速离心 5 min，除去混合液中多余的油酸、油胺、十八烯溶液以及大的沉淀颗粒，取清液收集待用。

### 1.3 TEM 观察方法和参数优化

在 200 kV 电子束加速电压下，用 TEM 对 1.2 中获得的 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点进行观察。首先进行样品高度调整、电子束中心居中、聚光镜光阑对正、电子枪对中、电压中心调节、聚光镜消像散、物镜消像散等电子枪和电子束校正合轴操作。然后对 TEM 和 STEM 观察方法进行调整和优化，具体方法包括如下：

**TEM 观察:**设置聚光镜光阑为 1 号（孔径直径为 200 μm），束斑尺寸为 1 号（束斑直径约为 1 nm），会聚角约为 5 号（75.6 mrad）。TEM 图像采集曝光时间为 0.5 s，电子束的束流密度约为 30、60 pA/cm<sup>2</sup>。

**STEM 观察:**移动样品至非晶区域，调整 Ronchigram、投影镜偏转线圈电流（PLA）、聚光镜像散线圈电流（CL STIG）、聚光镜光阑（CL）等参数，设置 probe size 为 5，聚光镜光阑为 3 号（孔径直径 40 μm），相机常数为 300 mm，电子束流约为 0.16 nA。STEM 明场探测器（BF）接收偏转角度在 0~8 mrad 的电子；暗场（DF）探测器接收偏转角度范围为 20.1 ~ 73.6 mrad 的电子。

## 2 结果与讨论

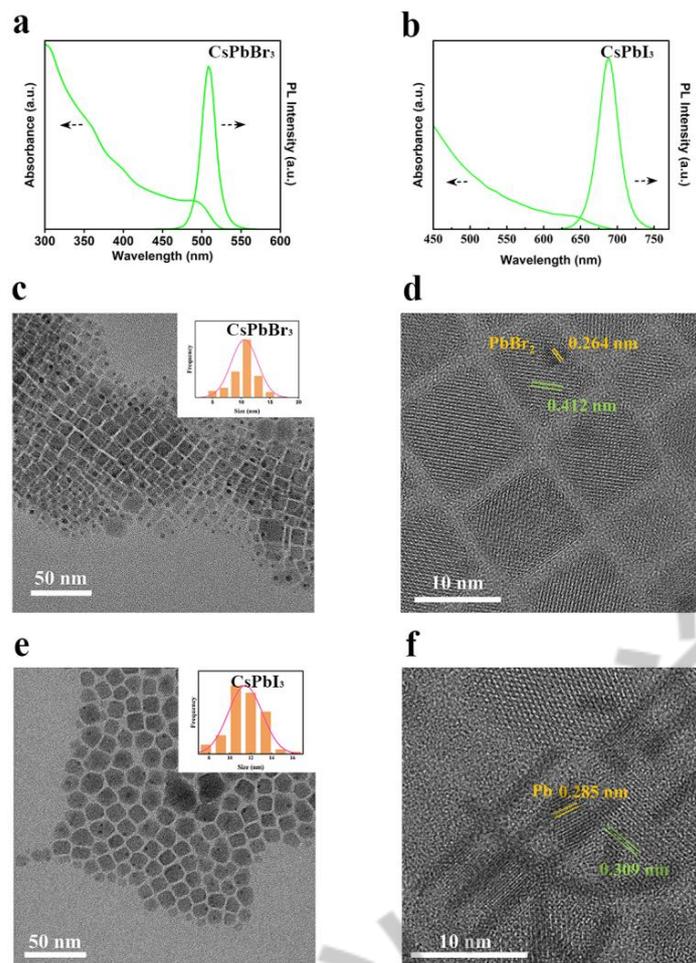


图1 CsPbBr<sub>3</sub>和CsPbI<sub>3</sub>钙钛矿量子点(a)、(b)紫外可见吸收光谱和稳态荧光光谱,(c)、(e)TEM图像和(d)、(f)高分辨TEM(HRTEM)图像。

本文采用热注入法,以有机长链油酸、油胺为配体制备了绿光 CsPbBr<sub>3</sub> 和红光 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点。为了探究其光学性能对其进行了紫外可见光谱和稳态荧光光谱分析,如图1所示。UV(图1a和1b)吸收光谱表明 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点在 485 nm 处有一个明显吸收峰;CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点在 645 nm 处有一个明显吸收峰。由稳态荧光光谱可知,CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点荧光发射峰在 510 nm;CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点荧光发射峰在 688 nm。

为了进一步表征 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的尺寸以及形貌,对其进行TEM测试。从 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点的 TEM 形貌图中可以看出,量子点晶粒尺寸均匀,分别在 7-11 nm 的范围内(平均粒径在 11 nm)和 9-14 nm 的范围内(平均粒径在 12 nm)。如图 1c 和图 1e 所示,CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面有很多 2 nm 大小的“黑点”,这属于量子点的表面缺陷。正是因为表面缺陷的存在,CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的 PLQY 分别只有 49.56 % 和 17.60 %(表 1)。为了更深入的探究清楚“黑点”的结构,对其进行了高分辨 TEM(HRTEM)

测试，图 1d 表明“黑点”的晶面间距为 0.264 nm，对应于  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体的 (031) 晶面，说明“黑点”是由表面未配位的  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体所形成的；晶面间距 0.412 nm 对应于  $\text{CsPbBr}_3$  量子点的 (110) 晶面。图 1f 表明“黑点”的晶面间距为 0.285 nm，对应于 Pb 的 (111) 晶面，晶面间距 0.309 nm 对应于  $\text{CsPbI}_3$  量子点的 (200) 晶面。

表 1  $\text{CsPbBr}_3$  和  $\text{CsPbI}_3$  量子点的光学参数

	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)	$\tau_1$ (ns)	$f_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$f_2$ (%)	$\tau_{\text{ave}}$ (ns)
$\text{CsPbBr}_3$	508	21	49.56	21.4	44.26	5.8	55.74	8.6
$\text{CsPbI}_3$	688	32	17.60	18.09	63.25	51.91	36.75	23.7

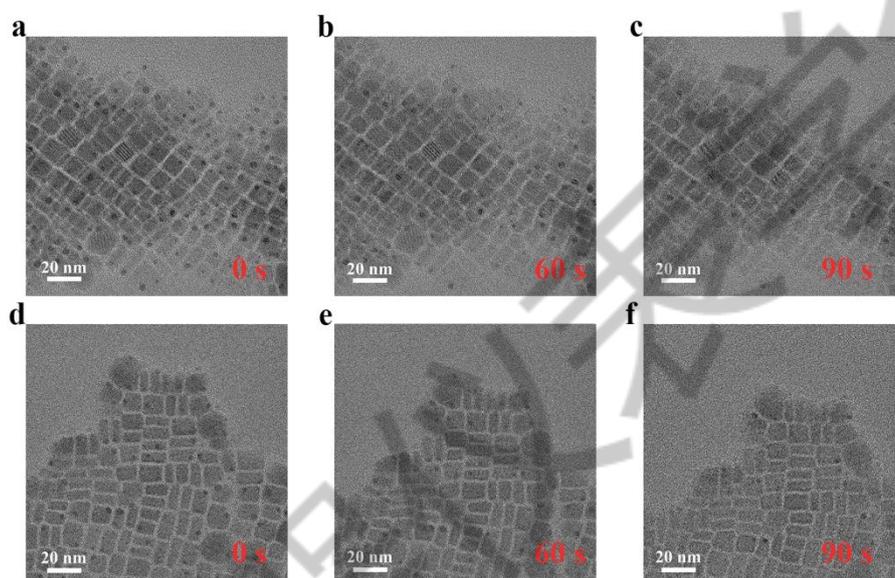


图 2 30 pA/cm<sup>2</sup> 电子束剂量辐照不同时间的  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿量子点 TEM 图像 (a)–(c) 和  $\text{CsPbI}_3$  钙钛矿量子点 TEM 图像 (d)–(f)。

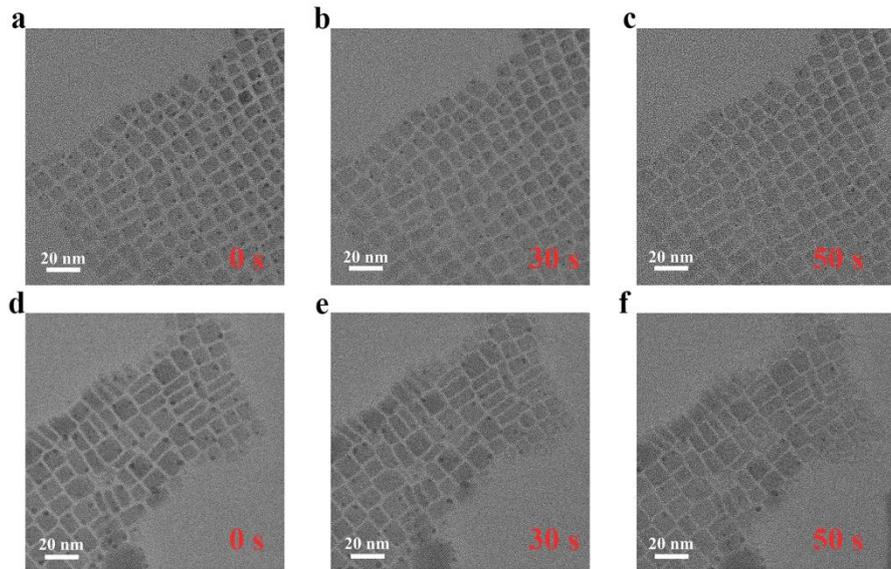


图3 60 pA/cm<sup>2</sup> 电子束剂量辐照不同时间的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿量子点 TEM 图像(a)-(c)和 CsPbI<sub>3</sub> 钙钛矿量子点 TEM 图像(d)-(f)。

当电子束剂量 30 pA/cm<sup>2</sup> 辐照样品时,将透射电镜的放大倍数调到 200 k,立即对 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点进行拍照获得其形貌图,如图 2a 和 2d 所示。CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面分别有很多[PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体所形成的“黑点”和单质 Pb 形成的“黑点”,在此放大倍数下辐照 60 s 后再获取形貌图(图 2b 和 2e),发现量子点表面的“黑点”明显变少,当辐照时间到达 90 s 后(图 2c 和 2f),“黑点”基本观察不到。调整电子束剂量至 60 pA/cm<sup>2</sup> 时,将透射电镜的放大倍数调到 200 k,分别对 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点进行拍照获得其形貌图,如图 3 所示,随着辐射时间的增加量子点表面由[PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>和单质 Pb 缺陷所形成的“黑点”逐渐减少,当辐照时间增加到 50 s 后,“黑点”基本上完全消失,PeQDs 原始形貌和结构被破坏,现象与电子束剂量 30 pA/cm<sup>2</sup> 结果一致。为了更好的呈现变化过程,采用录屏的方式进行了相应的记录。正如视频中观测到的现象,最开始进行拍摄时,量子点表面的“黑点”十分明显,但是经电子束辐照后,量子点表面的“黑点”慢慢减少直至完全消失。这种现象主要是因为当电子束(60 pA/cm<sup>2</sup>)辐射量子点表面,其所带的能量将量子点表面的[PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体剥离,减少了表面缺陷,导致量子点表面的“黑点”减少。

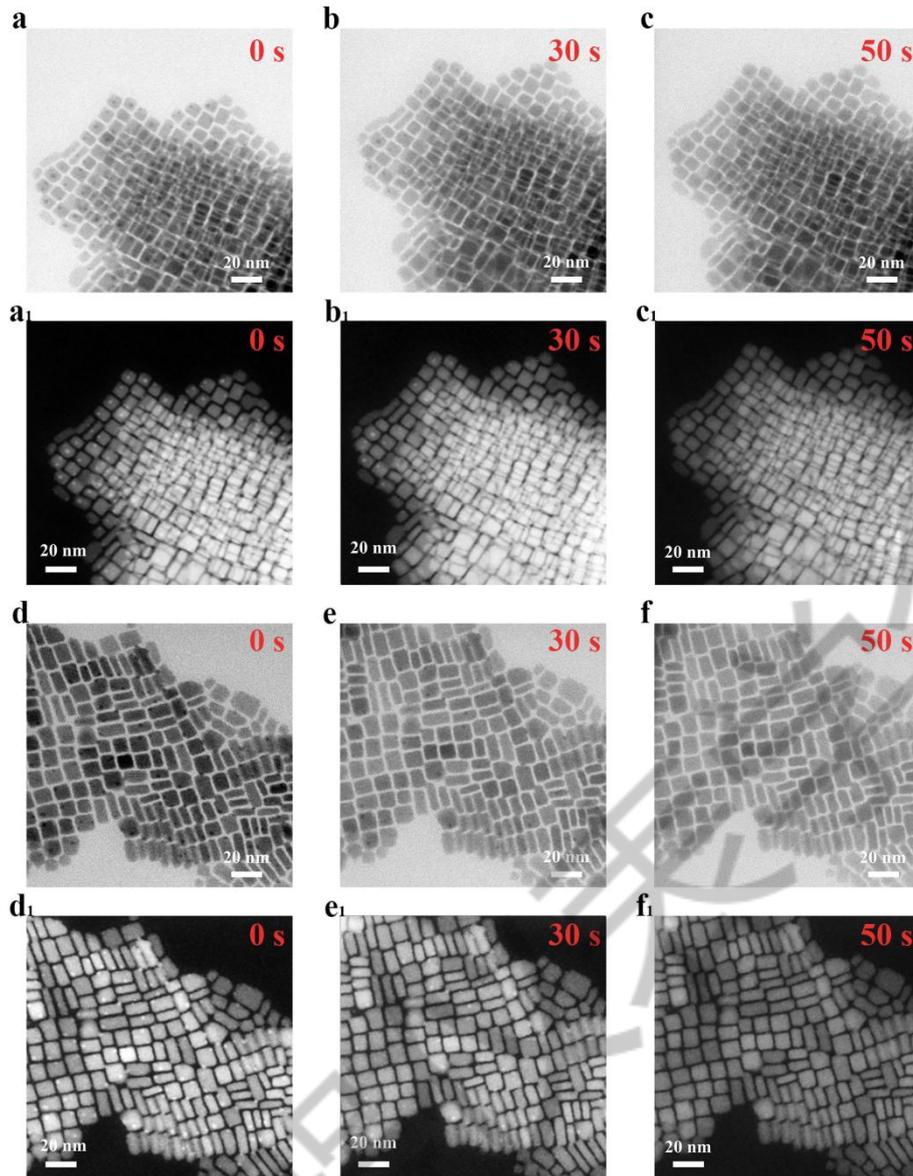


图 4 STEM 模式下电子束辐照不同时间的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点 BF 图像 (a)-(c), DF 图像 (a1)-(c1); CsPbI<sub>3</sub> 量子点 BF 图像 (d)-(f), DF 图像 (d1)-(f1)。

为了进一步验证我们的猜想对 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点分别进行了 STEM 测试 (电子束流 0.16 nA), 由于 [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 和 Pb 为重元素, 明场像 (BF) 中显示为“黑点”而暗场 (DF) 测试条件下则表现为明亮的点。从图 4a, 4a<sub>1</sub>, 4d 和 4d<sub>1</sub> 可以看出, 量子点表面存在很多 [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 和单质 Pb 缺陷所造成的“黑点”。STEM 测试结果表明 (图 4b, c, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, e, f, e<sub>1</sub>, f<sub>1</sub>) 随着辐射时间的增加量子点表面由 [PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 和单质 Pb 缺陷所形成的“黑点”逐渐减少, 当辐照时间增加到 50 s 后, “黑点”基本上完全消失, 现象与 TEM 结果一致。

## 4 结论

PeQDs 是当今能源材料研究领域的重点材料之一，对该材料进行微结构表征的需求越来越强烈。因卤化物钙钛矿对电子束辐照敏感，在不同的电镜成像条件下电子束与钙钛矿相互作用会导致样品辐照降解以及因此产生的损伤及“伪像”。本论文对 CsPbBr<sub>3</sub> 和 CsPbI<sub>3</sub> 量子点在不同电子束辐照剂量下的 TEM 表征进行了探讨，TEM 结果表明当电子束辐照 PeQDs 样品时，其电子束能量强于 Cs<sup>+</sup>与[PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体或 Pb 间的作用力时会将[PbBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>和 Pb 从量子点表面剥离，产生辐照损伤并降解样品。为了降低电子束辐照损伤，降低辐照剂量且短时间尽快拍照是唯一有效的途径。本论文对透射电镜表征辐照敏感材料研究领域的工作有一定的指导意义，也对 PeQDs 的微观结构表征提供一定的参考价值。

#### 参考文献:

- [1]HE B W, ZHANG Y X, LIU X, et al. In-situ transmission electron microscope techniques for heterogeneous catalysis [J]. CHEMCATCHEM, 2020, 12: 1853-1872.
- [2]欧阳,李松达,袁文涛,等.原位透射电镜在金属纳米颗粒氧化研究中的应用[J].电子显微学报, 2021, 40(5): 623-634.
- [3]赵彦伟,李蕊,李艺,等.透射电镜在仿硅藻结构的介孔二氧化硅表征和制备中的应用[J].分析仪器, 2015, 2: 28-32.
- [4]王乙潜,梁文双.高分辨电子显微学进展及其在材料科学中的应用[J].实验技术与管理, 2010, 27(3): 25-28.
- [5]施云峰,薛巍.电子显微技术应用与生物纳米材料表征与测试的研究进展[J].分析测试学报, 2019, 38(5): 631-634.
- [6]陈勇,张俊霞,江轶,等.新冠病毒感染机制的透射电镜研究评述[J].实验技术与管理, 2021, 38(12): 1-9.
- [7]KRIVANEK O L, DELLBY N, HACHTEL J A, et al. Progress in ultrahigh energy resolution EELS [J]. Ultramicroscopy, 2019, 203: 60-67.
- [8]Dai X, Deng Y, Peng X, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization [J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1607022.
- [9]Lu C H, Biesold-Mcgee G M, Liu Y, et al. Doping and ion substitution in colloidal metal halide perovskite nanocrystals[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(14): 4953-5007.
- [10]Zhang S, Liu C, Wang H, et al. A covalent P-C Bond stabilizes red phosphorus in an engineered carbon host for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. ACS Nano,

2021,15(2): 3365-3375.

- [11]Kuimalee S, Chairuangstri T, Pearce J. T. H, et al. Quantitative analysis of a complex metal carbide formed during furnace cooling of cast duplex stainless steel using EELS and EDS in the TEM[J]. *Micron*, 2010, 41(5): 423 - 429.
- [12]Bell D C, Mankin M, Day R W, et al. Successful application of low voltage electron microscopy to practical materials problems[J]. *Ultramicroscopy*, 2014, 145: 56-65.
- [13]Mastrikov Y A, Chuklina N G, Sokolov M N, et al. Small radius electron and hole polarons in  $PbX_2$  (X=F, Cl, Br) crystals: A computational study[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(46): 16536–16544.
- [14]Yuan L, Zhou T, Jin F, et al. Transmission electron microscopy peeled surface defect of perovskite quantum dots to improve crystal structure[J]. *Materials*, 2023, 16(17): 6010.
- [15]邢雪琦, 柯小行, 隋曼龄. 卤化物钙钛矿的电子显微表征及其辐照损伤效应综述[J]. *电子显微学报*, 2020, 39(6):763-778.
- [16] Zhang D, Zhu Y, Liu L, et al. Atomic-resolution transmission electron microscopy of electron beam-sensitive crystalline materials[J]. *Science*, 2018, 359(6376): 675–679.
- [17]Liu Y, Ju Z, Zhang B, et al. Visualizing the sensitive lithium with atomic precision: Cryogenic electron microscopy for batteries[J]. *Accounts Chem. Res*, 2021, 54(9): 2088–2099.
- [18]Meyer J C, Kotakoski J, Mangler C. Atomic structure from large-area, low-dose exposures of materials: A new route to circum-vent radiation damage[J]. *Ultramicroscopy* 2014, 145: 13–21.
- [19]Jia C L, Lentzen M, Urban K. Atomic-Resolution Imaging of Oxygen in Perovskite Ceramics[J]. *Science*, 2003, 299(5608): 870–873.
- [20]Yu Y, Zhang D, Kisielowski C, et al. Atomic resolution imaging of halide perovskites[J]. *Nano Lett.* 2016, 16(12): 7530–7535.
- [21]Dos Reis R, Yang H, Ophus C, et al. Determination of the structural phase and octahedral rotation angle in halide perovskites[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, 112(7): 071901.
- [22]Li Y, Zhou W, Li Y, et al. Unravelling degradation mechanisms and atomic structure of organ-ic-inorganic halide perovskites by cryo-EM[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2854–2866.
- [23]Cai S, Dai J, Shao Z, et al. Atomically resolved electrically active intragrain interfaces in perovskite semiconductors[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(4): 1910–1920.