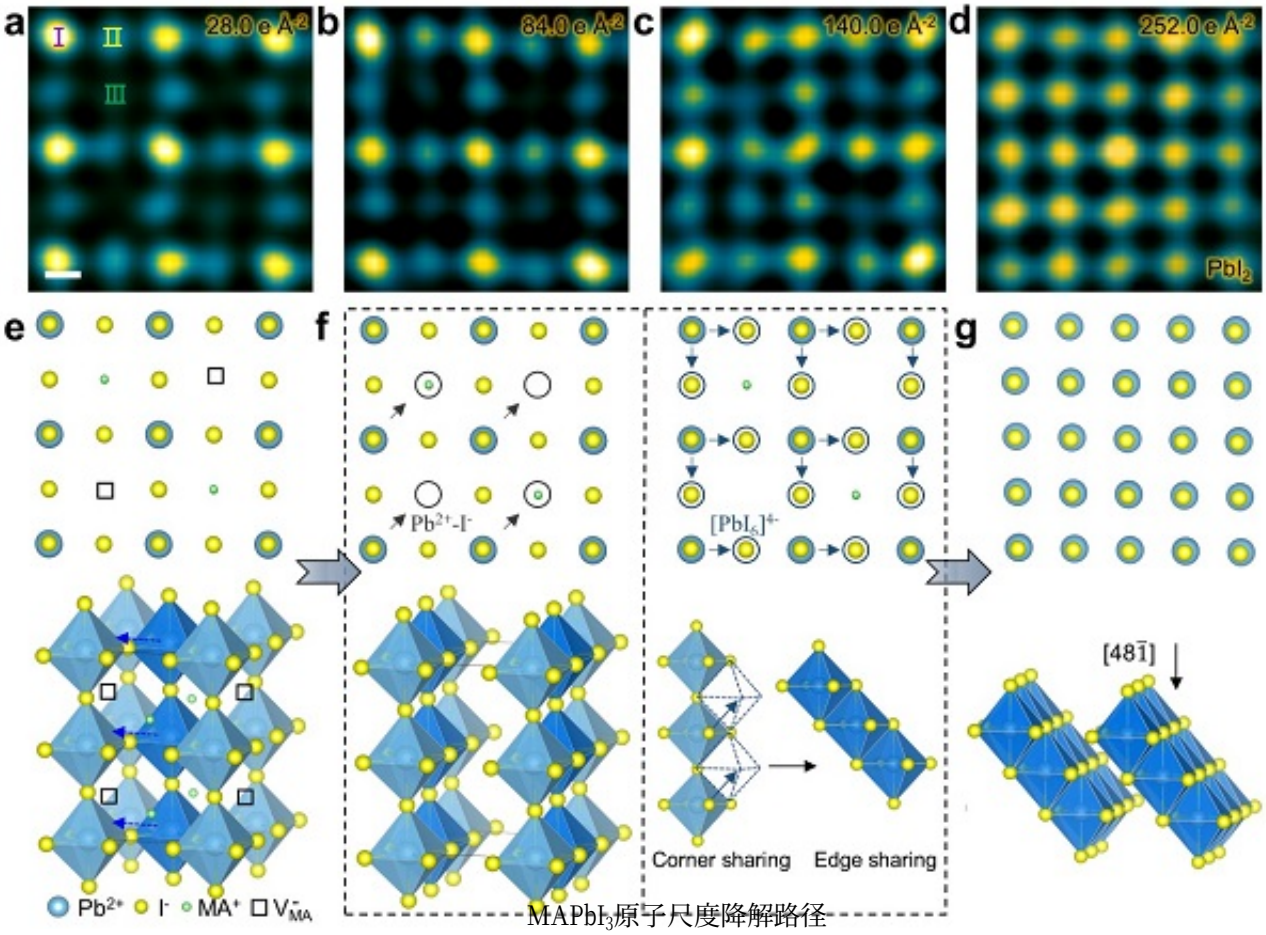
深圳先进院等提出杂化钙钛矿降解机理

近日，中国科学院深圳先进技术研究院生物医学与健康工程研究所副研究员王晓团队与北京大学副教授高鹏团队、南方科技大学教授李江宇团队、石家庄铁道大学教授赵晋津团队等合作，利用直接电子探测相机在极低的电子束剂量下采集了$MAPbI_3$型钙钛矿的原子结构，揭示了降解路径以及阳离子有序的中间相结构，并采用第一性原理计算结合阴极荧光和电子能量损失谱揭示出降解过程中的电子结构和成键演变。相关研究成果以Atomic-scale imaging of $CH_3NH_3PbI_3$ structure and its decomposition pathway为题，发表在Nature Communications上。

有机无机杂化钙钛矿材料因其良好的光伏性能受到关注。有机阳离子以及氢键可以引起自发极化和铁电性，促使光生载流子分离，提高载流子寿命。揭示钙钛矿原子结构有助于深入理解其优异物性的起源。为此，科研人员采用直接电子探测相机在低电子束剂量下采集了$MAPbI_3$纳米晶的HRTEM图片，确定降解过程中超结构的产生；利用负球差矫正透射电镜技术和第一性原理计算解析了$MAPbI_3$的中间相的原子结构，揭示了两步的降解路径，进一步采用第一性原理计算研究了MA^+空位对电子结构的影响，发现由于I^--5p和Pb^{2+}-6p原子轨道间的杂化增强促使导带向高能级移动，增加了$MA_{0.5}PbI_3$的带隙。该计算结果得到阴极荧光实验的验证，并进一步佐证了实验观察到的$MAPbI_3$的降解路径。此外，科研人员通过电子能量损失谱探究了降解过程中化学键的演变，发现CH_3-NH_3^+的扭转振动峰逐渐消失，证明其在降解过程中发生断裂，并伴随NH_3逸出。

基于上述研究，研究者提出钙钛矿降解的路径主要包括两个过程，首先形成MA^+空位，随后Pb^{2+}和I^-的扩散引起钙钛矿结构坍塌，降解为PbI_2。该研究有助于理解钙钛矿降解机理，可指导后续的TEM表征，为器件优化提供思路，并为理解其基本性质提供原子尺度的见解。



$MAPbI_3$原子尺度降解路径

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/174265.html