

文章编号: 2096-1618(2021)05-0580-07

MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x 晶体电子 结构性质和辐照屏蔽性能研究

孔祥刚¹, 虞游¹, 沈艳红¹, 赵晓冲²

(1. 成都信息工程大学光电工程学院, 四川 成都 610225; 2. 中国工程物理研究院, 四川 江油 621908)

摘要:设计开发具有优异的 γ 射线和中子综合屏蔽性能的材料, 成为研究的热点。在钙钛矿材料富含高原子序数元素 Pb 的基础上, 进行低原子序数元素掺杂改性可制备综合屏蔽 γ 射线和中子的材料。从实验和理论上综合研究了 BF₄⁻ 基团对 Br⁻ 离子进行替位掺杂, 即将钙钛矿材料 MAPbBr₃(CH₃NH₃PbBr₃) 进行改性得到 MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x 实现对中子和 γ 射线的综合屏蔽。热力学计算表明随着掺杂浓度的提高, 在高温下稳定性提高。通过缺陷形成能计算表明 MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x 具有更高的抗辐照稳定性。实验测试发现通过掺杂, 屏蔽性能提升到 53.2%。

关键词: MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x; 第一性原理计算; 衰减系数; 屏蔽性能; 掺杂

中图分类号: O472⁺.2 **文献标志码:** A

doi: 10.16836/j.cnki.jcuit.2021.05.018

0 引言

随着原子能科学的不断发展, 核能及放射性核素的应用日趋广泛, 核反应过程中产生的高能射线粒子也引起强烈的关注^[1-3]。在这些高能射线粒子中, γ 射线和中子对人类的影响最大, 其应用也最广泛。无论是 γ 射线还是中子, 单一射线都已经实现了有效的屏蔽^[4-5]。而在 γ 射线和中子共生的混合复杂环境中, 单一射线屏蔽材料, 尚无法实现对中子和 γ 射线的综合屏蔽^[6]。因而, 设计开发具有优异的 γ 射线和中子综合屏蔽性能的材料, 成为研究的热点。

综合屏蔽 γ 射线和中子的材料, 一方面要富含高原子序数元素, 作为 γ 射线吸收体, 另一方面, 还要富含中子吸收截面高的低原子序数元素。并且, 高原子序数元素和低原子序数元素还要实现均匀分布, 保证屏蔽材料的均一性和屏蔽稳定性。在有机无机杂化钙钛矿单晶材料在光电领域迅速发展的同时, 辐照屏蔽领域的研究也有所发展^[7-9]。在钙钛矿材料富含高原子序数元素 Pb 的基础上, 为制备综合屏蔽 γ 射线和中子的材料, 还要对钙钛矿材料进行低原子序数元素掺杂改性, 以保证改性材料具备足够高的中子吸收截面。B 原子的中子吸收截面高、俘获能谱宽, 因而被广泛用于改善材料的中子吸收性能。由于氟硼酸根 (BF₄⁻, 0.218 nm)^[10] 的离子半径与 I⁻ (0.220 nm)^[11] 接近, 在获得钙钛矿单晶及薄膜材料的基础上, 研究者利用 BF₄⁻ 对 I⁻ 进行取代, 合成了 (C₄H₉NH₃)₂Pb(BF₄)₄^[12], 显著提升了 B 元素的面密度, 为开发高性能的中子吸收材料提供了可能。

凭借稳定的晶体结构、易于掺杂改性、良好的化学

均匀性和耐辐照稳定性等优势, 钙钛矿结构是设计新型的宽能区中子和 γ 射线吸收体材料的优异载体。以钙钛矿结构为框架, 将高 Z 值元素和低 Z 值元素均匀稳定地固定在钙钛矿结构中, 利用高 Z 值元素吸收 γ 射线和低 Z 值元素吸收中子的特性, 获得宽能谱吸收的中子和 γ 射线综合吸收性能优异的吸收体材料。如何调控高低 Z 值元素的辐射吸收效应, 设计并合成稳定的结构均匀可控的钙钛矿结构材料, 成为开发综合吸收宽能区中子和 γ 射线材料的关键。

为深入认识 MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x 材料的中子和 γ 射线辐照损伤机制, 充分发挥高/低 Z 值掺杂改性全无机钙钛矿材料的优势, 文中设计了全无机钙钛矿材料 MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x。首先采用第一性原理模拟建立并量化中子和 γ 射线辐照损伤物理模型结合实验验证的方法, 系统研究钙钛矿结构、高 Z 值的 Pb 以及低 Z 值 B 的辐射吸收效应, 获取辐照损伤缺陷形成规律。然后, 实验中将传统有机无机杂化钙钛矿材料中的卤素替换为氟硼酸根离子, 充分发挥高 Z 值元素 γ 射线吸收性能好和硼原子中子吸收截面高的双重特点, 提高其稳定性, 获得对宽能区中子和 γ 射线综合吸收性能优异的全无机钙钛矿材料 MAPbBr_(3-x)(BF₄)_x。进而采用散裂中子源辐照样品, 系统研究不同能量和剂量的中子和 γ 射线在样品中所产生的缺陷能级和密度及其对载流子迁移率和寿命积的影响规律。最终揭示其耐中子和 γ 射线辐照的长寿机制, 实现材料成分、结构和辐射吸收效应的有效调控, 为开发性能优异的中子和 γ 射线探测器吸收材料奠定实验及理论基础。

1 研究方法

基于密度泛函理论的第一性原理计算用 VASP 软

件包完成^[13-14],所有计算都考虑了范德瓦尔斯修正(Vdw),采用的交换关联泛函都是广义梯度近似(GGA)中的PBE(perdew burke ernzerhof)泛函^[15-16],电子-离子作用通过PAW缀加平面波方法来描述。对MAPbBr₃结构进行收敛测试,取500 eV为平面波截断能。此外,采用Monkhorst-Pack方法自动生成7×9×7大小的k点网络^[17]。进行能量自洽和结构优化计算时,能量和力的收敛标准分别取为1.0×10⁻⁵ eV和0.02 eV/Å。由于BF₄⁻基团结构坐标占位未知,首先采用CALYPSO方法确定MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x的晶体结构^[18],然后对其电子结构、热力学等相关性质展开详细的研究。

将PbBr₂粉末和MABF₄粉末按照不同比例掺杂混合,在室温条件下,用研钵研磨至混合均匀。将混合均匀的粉末混合物用行星式球磨机以300 rpm,间隔10 min,旋转5 min,混合物的颜色最终由浅黄色变为棕色至灰黑色。再将灰黑色的粉末用压片机以200 MPa的压力,压制5 min,获得直径为20 cm的圆形薄片,此薄片可应用于射线屏蔽的测试。有关γ射线屏蔽性能,采用WinXcom软件计算高能谱下的衰减系数^[19]。实验研究此结构的中子和γ射线屏蔽性能。利用252Cf中子源和锂玻璃探测器测量样品的中子屏蔽性能,利用133Ba//60Co γ放射源和Clover高纯锗探测器测量样品的γ射线屏蔽性能。

2 研究结果和讨论

理论上研究MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x的晶体结构,采用CALYPSO方法寻找最稳定的晶体结构。这种方法通过引入空间群对结构产生的限制,有效减少搜索空间自由度,增加结构种群的多样性;引入成键特征矩阵,实现对结构的指纹表征,用于排除相似结构,引入基于粒子群优化算法的结构演化方法高效探索势能面。确定晶体结构后,进而研究其电子结构、热力学等相关性质。

表1 优化得到的MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄和MAPbBr(BF₄)₂体系的晶格常数及原子坐标和占位

		CH ₃ NH ₃ PbBr ₃		CH ₃ NH ₃ PbBr ₂ BF ₄		CH ₃ NH ₃ PbBr(BF ₄) ₂	
晶格常数	a	7.9680		7.3726		8.9557	
	b	11.5758		13.4078		11.6083	
	c	7.9795		8.4016		8.3568	
原子坐标	C	(0.3982,0.25,0.5982)	4c	(0.5318,0.75,0.3836)	4c	(0.0275,0.75,0.4529)	4c
	N	(0.4605,0.75,0.5222)	4c	(0.4648,0.75,0.5499)	4c	(0.0570,0.25,0.3942)	4c
	Pb	(0.50,0.00,0.00)	4b	(0.50,0.00,0.00)	4b	(0.00,0.00,0.00)	4b
	Br	(0.3293,0.9894,0.3299)	8d	(0.3339,0.9670,0.3242)	8d		8d
	Br	(0.5331,0.75,0.9343)	4c		4c	(0.9547,0.25,0.0093)	4c
	H	(0.3862,0.6769,0.5027)	8d	(0.6135,0.1871,0.4285)	8d	(0.8755,0.8221,0.6137)	8d
	H	(0.6673,0.8284,0.4220)	8d	(0.3869,0.3177,0.6356)	8d	(0.0980,0.6726,0.4471)	8d
	H	(0.50,0.75,0.6471)	4c	(0.4271,0.25,0.3718)	4c	(-0.0117,0.25,0.2935)	4c
	H	(0.5503,0.75,0.2737)	4c	(0.5867,0.25,0.6950)	4c	(0.4471,0.75,0.1469)	4c
	B			(0.4751,0.25,0.0720)	8d	(0.3222,0.9912,0.1772)	8d
	F			(0.9050,0.3360,0.3483)	8d	(0.2329,0.4082,0.1836)	8d
	F			(0.9133,0.25,0.5835)	8d	(0.2908,0.5650,0.0320)	8d
	F			(0.1642,0.25,0.4162)	8d	(0.2911,0.5830,0.3070)	8d
	F					(0.4751,0.4781,0.1879)	8d

2.1 晶体结构确定

参照MAPbBr₃结构,采用CALYPSO方法寻找到MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x最稳定的晶体结构,并进行优化,如图1所示,其对应的理论XRD结果如图2所示,与实验结果较一致^[20]。用BF₄⁻基团进行掺杂时,MAPbBr₂BF₄中BF₄⁻替换了MAPbBr₃中4c位的Br⁻离子,MAPbBr(BF₄)₂中BF₄⁻替换了MAPbBr₃中8d位的Br⁻离子。从优化结果看,MAPbBr₂BF₄晶格常数略微减小,造成晶体略有收缩,而MAPbBr(BF₄)₂的晶格常数略微增大,造成晶体略有扩张,晶格常数的原子坐标占位如表1所示。从XRD衍射图谱上看,相对于MAPbBr(BF₄)₂结构,MAPbBr₂BF₄畸变更为明显。为进一步了解此种材料的性质,接下来研究电子结构性质。

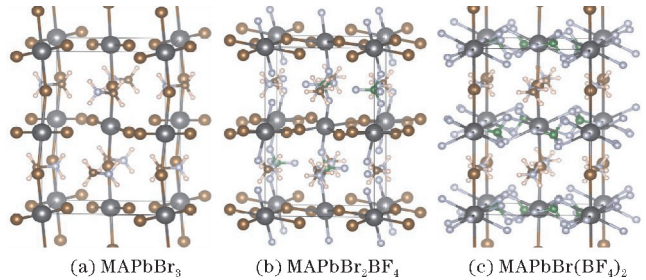


图1 MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄和MAPbBr(BF₄)₂体系的结构图

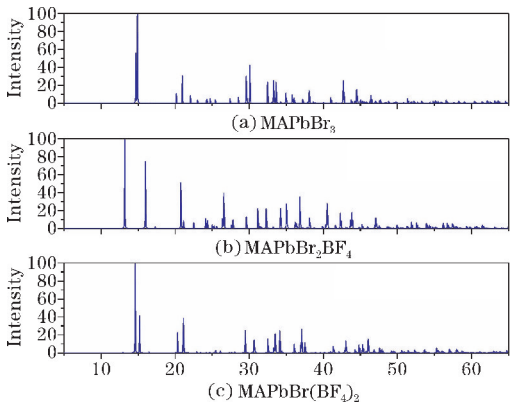


图2 MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄和MAPbBr(BF₄)₂体系的理论XRD图谱

2.2 电子结构性质

图 3 是 MAPbBr_3 、 $\text{MAPbBr}_2\text{BF}_4$ 和 $\text{MAPbBr}(\text{BF}_4)_2$ 体系

的态密度图,可以看出,随着 MAPbBr_3 体系中 Br 原子被 BF_4 基团替代的增加,态密度的值不断增大。这是由于 BF_4 基团与周围原子的相互作用导致电荷的重新分布。

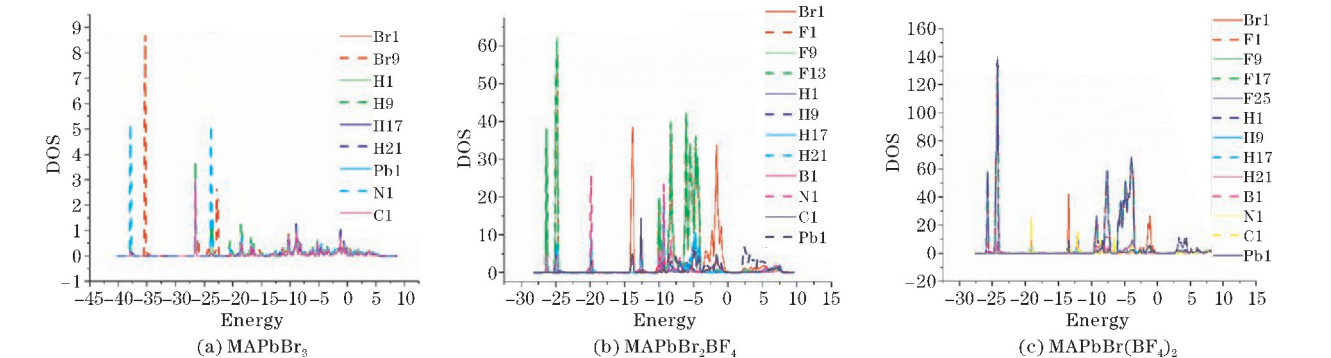


图 3 MAPbBr_3 、 $\text{MAPbBr}_2\text{BF}_4$ 和 $\text{MAPbBr}(\text{BF}_4)_2$ 体系的电子态密度

为分析 Br 原子被 BF_4 基团替代后导致的体系内电荷密度的变化情况,分析了 MAPbBr_3 、 $\text{MAPbBr}_2\text{BF}_4$ 和 $\text{MAPbBr}(\text{BF}_4)_2$ 体系的差分电荷密度,如图 4 所示,其中,青蓝色代表失去电子,黄色代表得到电子。可以

看出,不同的空位所引起的周围原子的电荷密度不同,包括得失电子的原子种类和得失电子的数量。青蓝色和黄色区域体积越大,代表得失电荷越多。

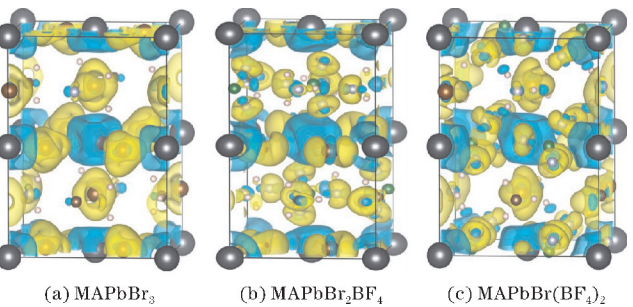


图 4 完美 MAPbBr_3 中不同 BF_4 替代 Br 的差分电荷密度图

2.3 $\text{MAPbBr}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ 热力学性质

从 $\text{MAPbBr}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ 的自由能、熵、等容热容和总能 4 个方面研究了 BF_4^- 基团替位掺杂所带来的影响。对应性质随着掺杂浓度的增加都呈线性变化,如图 5 所示。从自由能来看,随着 BF_4^- 掺杂量的增加,在高温下自由能最低,意味着结构更稳定,同样随着温度的增加,等体热容逐渐增大,也随着 BF_4^- 掺杂量的增加而增加。

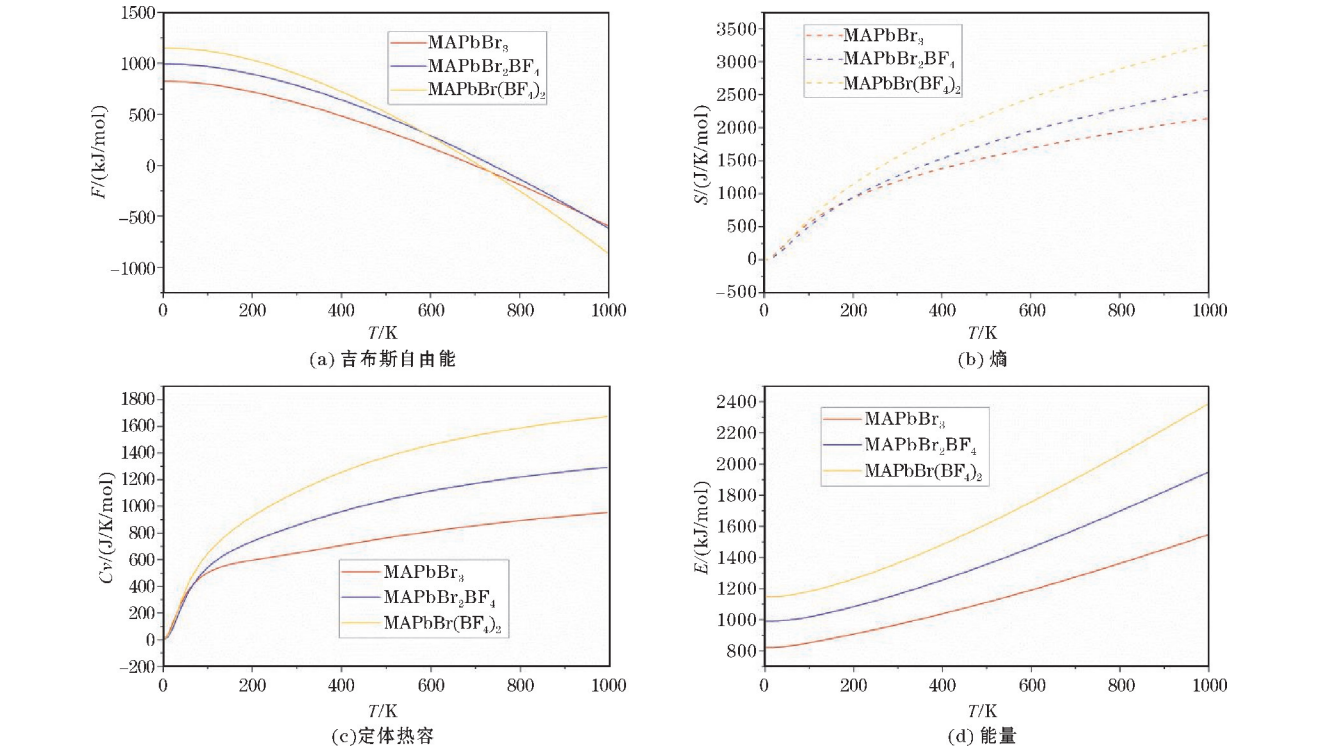


图 5 $\text{MAPbBr}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ 体系的热力学性质

2.4 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 体系的光学性能

从 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 的吸收系数研究了 BF₄⁻ 基团替位掺杂所带来的影响。采用第一性原理方法计算得到了掺杂材料在 3 个方向上的光吸收谱,如图 6 所示。对比发现,在 *x* 和 *z* 方向上,随着 BF₄ 掺杂浓度的增加,有不同程度的蓝移现象发生。在 *y* 方向上情况有所不同,MAPbBr(BF₄)₂ 发生了红移现象,这可能跟掺杂带来的晶格畸变有关,致使电子处于价带的浅能级,容易吸收光子发生能级跃迁,这与前面电子态密度结果(图 3)相一致。

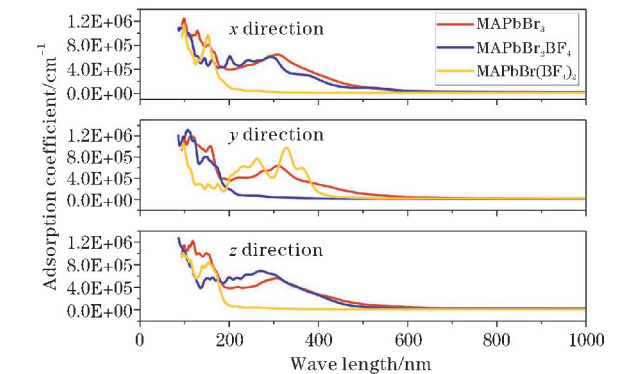


图 6 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 体系的吸收光谱

2.5 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 体系的抗辐照性能

作为中子和 γ 射线的屏蔽材料,钙钛矿材料 MAPb-Br_{3-x}(BF₄)_x 必然会遭受高能粒子的轰击,产生各种缺陷,这里从空位产生的角度进行研究。为分析 Br 原子被 BF₄⁻ 基团替代对空位形成的影响,计算体系中所有非等价位的空位形成能,如表 2 所示。对比分析发现,随着掺杂浓度的增加,多数原子的空位形成能增加,特别是具有吸收中子功能的 B 原子空位形成能最高,说明材料抗辐照能力更强,作为屏蔽材料性能更加优良。

表 2 MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄ 和 MAPbBr(BF₄)₂ 体系中各个空位的形成能
单位: eV

MAPbBr ₃		MAPbBr ₂ BF ₄		MAPbBr(BF ₄) ₂	
原子	能量	原子	能量	原子	能量
Br1	1.883	B1	7.505	B1	8.789
Br9	1.938	Br1	1.672	Br1	1.964
C1	1.936	C1	1.942	C1	2.143
H1	2.471	F1	3.810	F1	4.361
H9	2.874	F9	4.706	F9	4.452
H17	2.440	F13	4.580	F17	4.178
H21	2.876	H1	2.002	F25	4.159
N1	2.519	H9	2.834	H1	2.492
Pb1	5.109	H17	2.487	H9	2.924
		H21	2.767	H17	2.650
		N1	14.503	H21	2.853
		Pb1	1.415	N1	4.658
				Pb1	3.351

为定量分析 Br 原子被 BF₄⁻ 基团替代后电荷的变化情况,计算 MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄ 和 MAPbBr(BF₄)₂ 体系的 Bader 电荷密度,如表 3 所示。可以看出,随着体系中 BF₄⁻ 基团的增加,Br1 原子的电荷数不断减小。H1、H9 原子的电荷数不断减小,而 H17、H21 原子的电荷数先减小再增加,这是由于 H1、H9 原子和 H17、H21 原子的位置不同,与 BF₄⁻ 基团的相互作用不同导致的。N1、Pb1 原子的电荷数不断减小,C1 的先减小后增加。

表 3 完美 MAPbBr₃ 中不同 BF₄⁻ 替代 Br 电荷

MAPbBr ₃		MAPbBr ₂ BF ₄		MAPbBr(BF ₄) ₂	
原子	电荷	原子	电荷	原子	电荷
Br1	7.605	Br1	7.557	Br1	7.544
Br9	7.613	F1	7.829	F1	7.827
-	-	F9	7.841	F9	7.824
-	-	F13	7.839	F17	7.815
-	-	-	-	F25	7.818
H1	0.531	H1	0.521	H1	0.493
H9	0.910	H9	0.897	H9	0.878
H17	0.521	H17	0.488	H17	0.516
H21	0.911	H21	0.897	H21	0.908
-	-	B1	0.580	B1	0.579
N1	6.131	N1	6.118	N1	6.115
C1	3.807	C1	3.802	C1	3.825
Pb1	2.924	Pb1	2.826	Pb1	2.621

表 4~6 展示了 MAPbBr₃、MAPbBr₂BF₄ 和 MAPbBr(BF₄)₂ 体系中最易形成和最难形成的空位附近原子的电荷变化情况。从表 4 可看出,在 Br1 空位形成过程中,Pb3 原子得电荷最多,而 Br12 原子得电荷最少,说明 Pb3 与空位的相互作用更强。类似地,Pb1 空位体系中,Br12 原子失电荷最多。

表 4 MAPbBr₃ 中形成能最小(Br1)和最大(Pb1)的空位电荷

空位	空位附近元素	完美体系	缺陷体系	差值
Br1	Br3	7.605	7.633	0.028
	Br4	7.605	7.615	0.010
	Br11	7.613	7.628	0.016
	Br12	7.613	7.619	0.006
	Pb3	2.924	3.169	0.245
	Br5	7.605	7.510	-0.095
Pb1	Br6	7.605	7.516	-0.088
	Br7	7.605	7.511	-0.094
	Br8	7.605	7.517	-0.088
	Br11	7.613	7.537	-0.076
	Br12	7.613	7.184	-0.429

从表 5 可看出,在 Pb1 空位形成过程中,Br3、Br4 原子失电荷最多,而 H15 原子得电荷最少,说明 Br3、Br4 原子与空位的相互作用更强。N1 空位体系中,C3 原子得电荷最多,说明 C3 原子与 N1 空位之间的相互作用较强。

表 5 MAPbBr ₂ BF ₄ 中形成能最小(Pb1)和最大(N1)的空位电荷				
空位	空位附近元素	完美体系	缺陷体系	差值
Pb1	Br1	7.557	7.344	-0.213
	Br2	7.557	7.344	-0.213
	Br3	7.557	7.295	-0.262
	Br4	7.557	7.295	-0.262
	F7	7.829	7.836	0.007
	F8	7.829	7.836	0.007
	H15	0.897	0.900	0.003
	F4	7.829	7.807	-0.022
N1	F7	7.829	7.807	-0.022
	F13	7.839	7.698	-0.141
	F16	7.839	7.842	0.003
	H2	0.521	0.990	0.469
	H5	0.521	0.990	0.469
	H10	0.897	0.900	0.003
	H13	0.897	0.900	0.003
	H17	0.488	0.408	-0.080
	H23	0.897	0.877	-0.020
	B1	0.580	0.575	-0.005
	C3	3.802	4.285	0.483

从表 6 可看出,在 C1 空位形成过程中,H24 原子失电荷最多,说明 H24 原子与 C1 空位的相互作用更强。B1 空位体系中,F14 原子失电荷最多,说明 F14 原子与 B1 空位之间的相互作用较强。

此外,还从理论上计算了不同能量的 γ 射线进入 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 体系后的衰减系数,如图 7 所示。在低能和高能范围内衰减系数更大,也就意味着 MAPbBr(BF₄)₂ 屏蔽 γ 射线的能力更强。

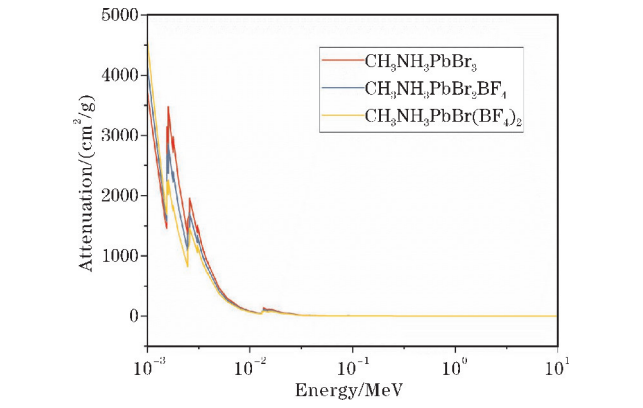


图 7 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 体系吸收不同能量 γ 射线的衰减系数

表 6 MAPbBr(BF ₄) ₂ 中形成能最小(C1)和最大(B1)的空位电荷				
空位	空位附近元素	完美体系	缺陷体系	差值
C1	Br2	7.544	7.530	-0.014
	Br3	7.544	7.546	0.001
	F12	7.824	7.824	0.000
	F15	7.824	7.824	0.000
	F20	7.815	7.815	-0.001
	F23	7.815	7.815	-0.001
	F28	7.818	7.816	-0.003
	F31	7.818	7.816	-0.003
	H1	0.493	0.472	-0.021
	H6	0.493	0.472	-0.021
	H9	0.878	0.992	0.114
	H14	0.878	0.992	0.114
	H18	0.516	0.506	-0.010
	H24	0.908	0.510	-0.398
	B4	0.579	0.578	-0.001
	B7	0.579	0.578	-0.001
B1	N2	6.115	6.195	0.080
	F6	7.827	7.645	-0.182
	F14	7.824	7.502	-0.322
	F16	7.824	7.819	-0.005
	F22	7.815	7.664	-0.151
	F24	7.815	7.830	0.015
	F30	7.818	7.662	-0.157
	F31	7.818	7.819	0.001
	H14	0.878	0.833	-0.045
	H15	0.878	0.845	-0.034
	H21	0.908	0.917	0.009
	C4	3.825	3.830	0.005
	Pb3	2.621	2.494	-0.127
	Pb4	2.621	2.563	-0.058

采用镅差法测量 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 材料对于热中子的吸收效率(图 8)。结果表明材料的热中子吸收率与 B 原子的质量分数成线性关系,说明 B 原子实现了化学掺杂,均匀的分布在了钙钛矿结构中。跟 MAPbI_{3-x}(BF₄)_x 材料相比,这两种材料对于热中子的吸收效果基本一致,没有显著变化,主要是这两种材料的结构和 B 元素含量比较接近,所以屏蔽性能的提升主要是 γ 射线方面。

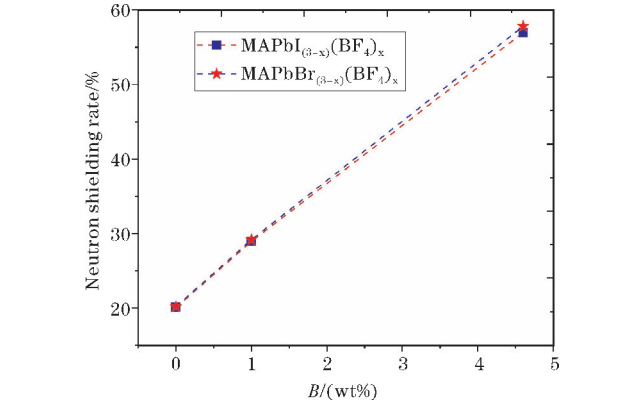


图 8 MAPbBr_{3-x}(BF₄)_x 材料中 B 含量对于热中子的吸收效果

3 结束语

在保持原铅基钙钛矿材料合成方法的基础上,通过薄膜沉积法,将硼氟根离子掺杂进入铅基钙钛矿材料中,改变硼氟根离子掺杂比例,制备多种CH₃NH₃PbBr_(3-x)(BF₄)_x样品衬料,研究发现硼氟根离子能够很好地结合在铅基钙钛矿材料中,形成铅基钙钛矿结构晶相。MAPbBr₂BF₄材料对于81 keV γ 射线的吸收达到53.2%,表明基于BF₄⁻取代的钙钛矿前景广阔。CH₃NH₃PbBr_(3-x)(BF₄)_x材料的热中子吸收率与B原子的质量分数成线性关系。理论研究证实,掺杂BF₄基团可以提高材料的抗辐照稳定性能,有利于提升的屏蔽性能的进一步维持。

参考文献:

- [1] Zhang Z H, Xue X X. Bainite Transformation of Low-carbon and Boron-containing Steel under Continuous Cooling[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2014, 21(3): 359–363.
- [2] Celikbilek E M, Ersundu A E, Sayyed M I, et al. Evaluation of physical, structural properties and shielding parameters for K₂O-WO₃-TeO₂ glasses for gamma ray shielding applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 278–286.
- [3] 朱传新, 蒋家桥, 姜本超. 铅硼聚乙烯等材料的DT中子透射性能研究[J]. 核电子学与探测技术, 2009, 29(5): 988–992.
- [4] Sayyed M I, Lakshminarayana G, Kityk I V, et al. Evaluation of shielding parameters for heavy metal fluoride based tellurite-rich glasses for gamma ray shielding applications[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 139: 33–39.
- [5] Yadollahi A, Nazemi E, Zolfaghari A, et al. Optimization of thermal neutron shield concrete mixture using artificial neural network[J]. Nuclear Engineering and Design, 2016, 305: 146–155.
- [6] Zhou D, Zhang Q P, Zheng J, et al. Co-shielding of neutron and γ -ray with bismuth borate nanoparticles fabricated via a facile sol-gel method[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2017, 77: 55–58.
- [7] Yang W F, Igbari F, Lou Y H, et al. Tin Halide Perovskites: Progress and Challenges[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(13): 1902584.
- [8] He Y, Matei L, Jung H J, et al. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals[J]. Nature Communications, 2018, 9: 1609.
- [9] Stoumpos C C, Malliakas C D, Peters J A, et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection[J]. Crystal Growth & Design, 2013, 13(7): 2722–2727.
- [10] Chen S, Pei R. Ion-Induced Rectification of Nanoparticle Quantized Capacitance Charging in Aqueous Solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(43): 10607–10615.
- [11] Zhao Y, Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 655–689.
- [12] Nagane S, Ogale S. CH₃NH₃Pb(BF₄)₃ and (C₄H₉NH₃)₂Pb(BF₄)₄ Family of 3D and 2D Perovskites without and with Iodide and Bromide Ions Substitution[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(22): 4757–4762.
- [13] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47: 558–561.
- [14] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium[J]. Physical Review B, 1994, 49: 14251.
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865.
- [16] Blöchl P E, Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50: 17953.
- [17] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13: 5188.
- [18] 王彦超, 吕健, 马琰铭. CALYPSO 结构预测方法[J]. 科学通报, 2015, 60(27): 2580–2587.

[19] Gerward L, Guilbert N, Jensen K B, et al. WinX-Com-a program for calculating X-ray attenuation coefficients[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(3-4): 653-654.

[20] Yang L J, Wu D X, Tang J, et al. Large-scale synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ crystal and its application on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}(\text{BF}_4)_{(3-x)}$ perovskite thin films[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 754: 137638.

Study on the Electronic Structure Properties and Radiation Shielding Performance of $\text{MAPbBr}_{(3-x)}(\text{BF}_4)_x$ Crystal

KONG Xianggang¹, YU You¹, SHEN Yanhong¹, ZHAO Xiaochong²

(1. College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 2. Institute of Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Jiangyou 621908, China)

Abstract: The design and development of materials with excellent comprehensive shielding properties of γ -rays and neutrons has become a research hotspot. Based on the perovskite materials rich in high atomic number element Pb, doping modification with low atomic number element can prepare a material that comprehensively shields γ -rays and neutrons. This article comprehensively studied experimentally and theoretically the substitution doping of Br^- ions by the BF_4^- group, that is, the perovskite material $\text{MAPbBr}_3(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)$ was modified to obtain $\text{MAPbBr}_{(3-x)}(\text{BF}_4)_x$ comprehensively shielding of neutrons and gamma rays. Thermodynamic calculations show that the stability increases at high temperatures with the increases of doping concentration. The calculation of defect formation energy shows that $\text{MAPbBr}_{(3-x)}(\text{BF}_4)_x$ has higher stability against radiation. Experimental tests show that through doping, the shielding performance increased to 53.2%.

Keywords: $\text{MAPbBr}_{(3-x)}(\text{BF}_4)_x$; first-principle calculation; attenuation coefficient; shielding performance; doping