



مطالعه ابتدا به ساکن خواص مکانیکی و پایداری ساختار پروسکایت شبه دوبعدی CsPbI_3 و ساختار معدنی $\text{HA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_7$

صفیه نظری^{*}، نادیا بابایی بیدمشکی

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۱۳۳۹، تهران-ایران

*Email: snazari@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۳/۱۷

چکیده

مواد پروسکایت هالید سرب شبه دوبعدی نسبت به پروسکایت‌های سه بعدی پایداری بهتر و بازده بالایی در آشکارسازی پرتوهای ایکس و گاما دارند و لذا کاندید مناسبی جهت استفاده در آشکارسازهای سوسوزن می‌باشند. در این پژوهش، ابتدا دلیل پایداری ساختار شبه دوبعدی $\text{HA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_7$ نسبت به همتای سه بعدیش یعنی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد انتقال بار از اتم‌های هیدروژن متصل به اتم نیتروژن در مولکول آلی و اتم‌های ید نزدیک به مولکول آلی، و نیز تغییر توزیع بار در ساختار پروسکایت دوبعدی منجر به پایداری بیش‌تر این ساختارها نسبت به ساختارهای حجمی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ می‌شود. در گام دوم محاسبات، خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شبه دوبعدی با وجود پایداری بالا، به دلیل حضور مولکول‌های آلی بزرگ، دارای خواص مکانیکی ضعیف‌تری نسبت به همتای سه بعدیش یعنی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ بوده و به عبارتی، ساختار شبه دوبعدی تحمل کم‌تری در برابر فشارهای خارجی از خود نشان داد. بنابر نتایج حاصل از این پژوهش، استفاده از ساختار شبه دوبعدی به عنوان آشکارساز سوسوزن در محیط‌های سخت، می‌تواند ناکارآمدتر از ساختار همتای سه بعدی باشد.

کلیدواژه‌ها: پروسکایت شبه دوبعدی، انرژی تشکیل، مولکول آلی، انتقال بار، پایداری مکانیکی، مدول حجمی

An ab-initio study of mechanical properties and stability of the quasi-two-dimensional $\text{HA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_7$ perovskite and inorganic CsPbI_3

S. Nazari*, N. Babaei Bidmeshki

Physics & Accelerator School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 1339-14155, Tehran - Iran

Research Article

Received 25.2.2023, Accepted 7.6.2023

Abstract

Due to their better stability and high performance for X- and gamma-ray detection, quasi-two-dimensional (2D) lead halide perovskites have demonstrated excellent ability to be used in scintillators, compared to three-dimensional (3D) perovskites. In the current study, the stability of 2D-layered $\text{HA}_2\text{CsPb}_2\text{I}_7$ was investigated relative to the $\alpha\text{-CsPbI}_3$ crystal structure. It is demonstrated that the charge transfer of hydrogen atoms connected to nitrogen and iodine atoms close to organic molecules in the 2D structure. This results in a change in charge distribution over the perovskite structure. Hence, the structural stability of the 2D structure was much better than the cubic structure of $\alpha\text{-CsPbI}_3$. Despite the more stability of quasi-2D perovskite, the presence of large organic molecules in this structure led to lower mechanical stability than its 3D counterpart, $\alpha\text{-CsPbI}_3$. In other words, this material has less tolerance for the pressure of time. According to the results, scintillation detectors based on 2D lead halide perovskites can be less efficient in harsh conditions than their 3D counterparts.

Keywords: Quasi-two-dimensional perovskite, Formation energy, Molecular organic, Charge transfer, Mechanical stability, Bulk modulus



۱. مقدمه

این پژوهش، یدور قلع تینیل اتیل آمونیم (TEA_7SnI_4) بوده است. در سال ۲۰۲۱، داتا^۴ و همکاران قدرت تفکیک مکانی بسیار بالای آشکارساز سوسوزن برمید سرب فنیل اتیل آمونیم (PEALPB) دوبعدی را برای کاربرد در تصویربرداری اشعه X در مصارف پزشکی و صنعتی نشان دادند [۸]. زمان واپاشی پروسکایت دوبعدی PEALPB در حدود ۱۱ الی ۲۴ نانوثانیه اندازه گیری شد. هم چنین حد تحمل تابش برای این ساختار بسیار بالا ارزیابی شد و لذا یکی از کاربردهای مهم آن می تواند استفاده در خط باریکه سینکروترون به منظور آشکارسازی اشعه X با شار بالا باشد. در سال ۲۰۲۰، گائو و همکاران با محاسبه خواص مکانیکی پروسکایت دو بعد $PEA_7MA_{n-1}Pb_nI_{7n+1}$ با استفاده محاسبات اصول اولیه نشان دادند که با افزایش تعداد لایه های غیرآلی خاصیت چکش خواری ماده کاهش می یابد [۹]. در این پژوهش در گام اول محاسبات دلیل پایداری ساختار پروسکایت دوبعدی $HA_7CsPb_7I_7$ نسبت به هم تایی حجمی اش یعنی $\alpha - CsPbI_7$ با استفاده نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار می گیرد. در گام بعد با محاسبه خواص کشسانی و خواص مکانیکی، تحمل این دو دسته از مواد در برابر عوامل خارجی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲. روش محاسبات

محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و حل خودسازگار معادلات کوهن-شم و با به کارگیری بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. در انجام محاسبات از تقریب شیب تعمیم یافته PBE و شبه پتانسیل اسکالر با اثرات vdW^۶ برای ساختار شامل مولکول آلی استفاده شده است. در این محاسبه در بسط توابع موج و چگالی الکترونی، انرژی های قطع به ترتیب ۴۰ و ۳۲۰ ریذبرگ قرار داده شده است. انتگرال گیری منطقه ای اول بریلونن از مش بندی $4 \times 4 \times 1$ برای ساختار شبه دوبعدی و ساختار حجمی از مش $7 \times 7 \times 7$ برای واهلش کامل سلول ها استفاده شده است.

ساختار $\alpha - CsPbI_7$ با شبکه مکعبی در گروه فضایی $Pm-3m$ با شماره ۲۲۱ تبلور می یابد که از میان جایگاه های تقارنی مختلفی که در این گروه فضایی وجود دارد، سه جایگاه تقارنی a، b و c توسط اتم های این ساختار کریستالی اشغال می شوند. در جایگاه های تقارنی از نوع a و b که دارای بالاترین تقارن شبکه ای نیز می باشند، تنها یک اتم می تواند قرار بگیرد و به ترتیب توسط اتم های Pb (سرب) و Cs (سزیم) اشغال

امکان به کارگیری ترکیبات پروسکایت در ادوات اپتوالکترونیک طی چند سال اخیر توجه فراوانی را به خود مطعوف داشته است. خواص الکترونی و اپتیکی منحصر به فرد این ترکیبات، از جمله تحرک بالای حاملان بار و جذب نور مؤثر، منجر به معرفی پروسکایت ها به عنوان کاندیدای مناسب ماده سوسوزنی در آشکارسازها شده است [۱]. کیشیموتو و همکاران در سال ۲۰۰۸ برای اولین بار یک آشکارساز سوسوزن مبتنی بر پروسکایت آلی- غیرآلی را طراحی و تولید نمودند. ماده استفاده شده در این آشکارساز، کریستال برمید سرب فنتیلامین ($PhE-PbBr_4$) به ضخامت ۰/۹ میلی متر بود که به منظور آشکارسازی پرتوی گامای ساطع شده از ^{61}Ni استفاده شد. بازدهی این آشکارساز نسبتاً بالا (۲۴٪)، قدرت تفکیک زمانی (FWHM) ۰/۷ نانوثانیه، و زمان واپاشی آن ۹/۹ نانوثانیه بوده است [۲]. وی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ اقدام به سنتز یک آشکارساز سوسوزن مبتنی بر برمید سرب متیل آمونیم ($MAPbBr_3$) به ضخامت ۲-۳ میلی متر نمودند. کمیت $\mu\tau$ که نشان دهنده بازده جمع آوری بار در آشکارساز می باشد، برابر با $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$ و بازدهی این آشکارساز برای اشعه X با انرژی ۵۰ keV، حدود ۱۷٪ اندازه گیری شد [۳].

علی رغم خواص منحصر به فرد الکترونی و اپتیکی، پایداری پروسکایت های هیبریدی در دمای بالا و رطوبت، بسیار پایین است [۴]. یکی از راه های افزایش پایداری در این شرایط، کاهش بُعد ساختارها از سه بعد به دو بعد در حضور مولکول های آلی است. این امر منجر به افزایش گاف انرژی سیستم می شود. از سوی دیگر، انرژی پیوندی جفت الکترون- حفره (اکسایتون) در ساختارهای پروسکایت دوبعدی در حدود چند صد میلی الکترون ولت می باشد که مقدار قابل توجهی است [۵]. این مقدار برای ساختارهای پروسکایت سه بعدی در حدود چند ده میلی الکترون ولت و برای سوسوزن تجاری ZnS نیز در حدود ۴۰ meV می باشد. بنابراین احتمال بازترکیب جفت الکترون- حفره در پروسکایت های دوبعدی بسیار بیش تر است که این موضوع موجب واپاشی سریع تر و لذا بازده نوری بالاتر در آشکارسازهای سوسوزن می باشد [۶]. در سال ۲۰۱۹، لین^۲ و همکاران نشان دادند افزایش ثابت دی الکتریک لایه های آلی در مقابل لایه های غیرآلی منجر به جابه جایی در طول موج قله لومینسانس، کاهش زمان بازترکیب الکترون- حفره، و افزایش چشم گیر بازده گسیل^۳ می شود [۷]. ساختار آزمایش شده در

4. Datta
5. Density Functional Theory
6. Van-Der-Waals
Journal of Nuclear Science and Technology

1. Wei
2. Lin
3. Emission



۳. نتایج

پس از شبیه‌سازی ساختار شبه دوبعدی در گام اول محاسبات، ابتدا برخی از خواص الکترونی از ساختار شبه دوبعدی و همتمای سه بعدی یعنی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ مورد توجه قرار گرفته و در نهایت دلیل پایداری ساختار دوبعدی نسبت به ساختار سه بعدی با محاسبه انرژی تشکیل بررسی شده است. در گام بعد، محاسبات خواص کشسانی این دو ساختار به منظور بررسی عملکرد آن‌ها در شرایط محیطی سخت^۳ مورد توجه قرار گرفته است.

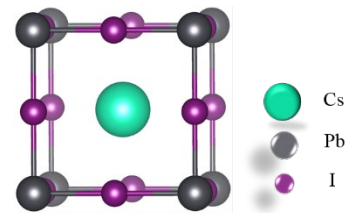
با توجه به این که مواد جامد دارای ساختار نوار انرژی مخصوص به خود هستند و تفاوت در ساختار نواری آن‌ها باعث تفاوت در خواص الکتریکی‌شان می‌شود. هم‌چنین در کاربردهای اپتوالکترونی نظیر عمر حالت برانگیخته، مکانیزم بازترکیب، تحرک و تراکم حامل‌های بار ذاتی و بسیاری خواص دیگر با مطالعه ساختار نواری و چگالی حالات مواد را می‌توان بررسی قرار داد. از این‌رو مناسب است که بحث در مورد خواص الکترونی مواد مورد توجه در این پژوهش را از این منظر مورد بحث قرار دهیم. بر این اساس ما در گام اول محاسبات نحوه تغییر ساختار نواری و سهم اصلی اوربیتال‌های اتمی در نوار رسانش و نوار ظرفیت در غیاب و حضور مولکول آلی را مورد توجه و بحث قرار می‌دهیم.

به صورت مشخص شده در شکل ۳، هر دو ساختار دو بعدی و سه بعدی دارای گاف انرژی مستقیم می‌باشند. گاف انرژی برای ساختار دو بعدی CsPbI_3 در نقطه تقارنی $M=(0,5, 0,5, 0,5)$ قرار دارد، در حالی که برای ساختار سه بعدی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ مختصه این نقطه تقارنی برابر با $M=(0,5, 0,5, 0,5)$ می‌باشد.

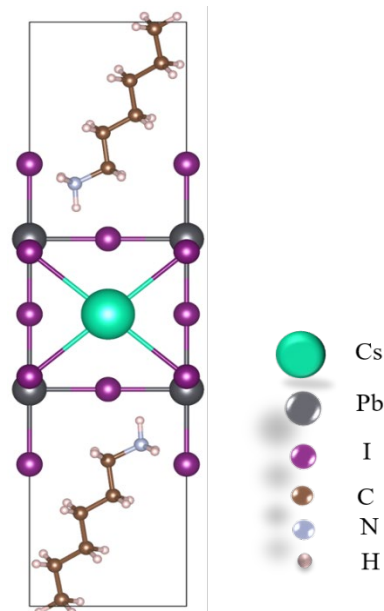
به منظور مشخص شدن سهم اوربیتال‌های اتمی در نوار ظرفیت و نوار رسانش، سطوح هم‌چگالی یعنی $|\Psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2$ برای دو ساختار محاسبه گردیده است. به صورت مشخص شده در شکل‌های ۴ و ۵، اتم‌های سزیم و مولکول‌های آلی در نوار ظرفیت^۴ و نوار رسانش^۵ سهمی ندارند. سهم اصلی در نوار ظرفیت برای هر دو ساختار اوربیتال p اتمی و اوربیتال s اتم سرب ناشی می‌شود در حال که در نوار رسانش این سهم از اوربیتال p اتم سرب در این ساختارها می‌باشد.

می‌شوند. در حالی که در جایگاه تقارنی از نوع c که از نظر تقارنی از جایگاه a و b پایین‌تر است، سه اتم می‌تواند قرار گیرد که در این ساختار توسط سه اتم I پر می‌شود. نمایه‌ای از این ساختار در شکل ۱ نمایش داده شده است.

در گام بعد با استفاده از ساختار حجمی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ بهینه شده یک تیغه^۱ در راستای (۰۰۱) شبیه‌سازی گردید. جهت جلوگیری از برهم‌کنش بین تیغه‌های متوالی، یک لایه‌ی خلأ به اندازه ۱۰ آنگستروم در دو طرف تیغه در نظر گرفته شده است. پس از شبیه‌سازی تیغه‌ها و یا ساختار سطحی مورد نظر، تیغه به صورت کامل واهلش یافته است. در مرحله بعد، اتم‌های سزیم که در سطح قرار دارند با مولکول‌های آلی HA^2 جانشین شده‌اند و در نهایت با حفظ تقارن در راستاهای پرپودیک، سیستم‌های شبه دوبعدی واهلش یافته‌اند. نمایه‌ای از ساختار شبه دوبعدی واهلش یافته در شکل ۲ نشان داده شده است. اتم‌های آلی HA که به عنوان ارتباط‌دهنده لایه‌های معدنی عمل می‌کنند، از طریق برهم‌کنش واندروالس به هم چسب خورده‌اند.



شکل ۱. نمایه‌ای از ساختار $\alpha\text{-CsPbI}_3$.



شکل ۲. نمایه‌ای از شبیه‌سازی سلول دوبعدی $(\text{HA})_x\text{CsPbI}_3$.

3. Harsh Environment

4. Valence Band Maximum (VBM)

5. Conduction Band Maximum (CBM)

Journal of Nuclear Science and Technology

1. Slab

2. Hexylammonium



جهت بررسی پایداری ساختارهای شامل مولکول‌های آلی نسبت به ساختار حجمی $\alpha\text{-CsPbI}_3$ ، انرژی تشکیل این ساختارها با استفاده از رابطه‌ی ۱ محاسبه شده است [۹].

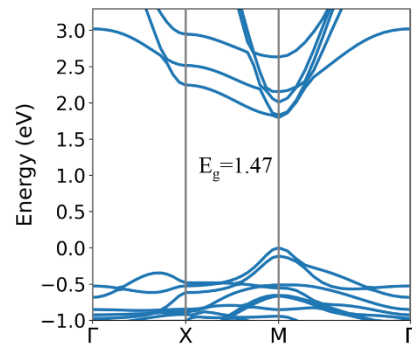
$$E_f = (E_{(PbI_3)_n(CsI)_{n-1}(PEAI)_x} - nE_{PbI_3} - (n-1)E_{CsI} + 2E_{PEAI}) / n \quad (۱)$$

در این رابطه $E_{(PbI_3)_n(CsI)_{n-1}(PEAI)_x}$ انرژی کل ساختار، E_{PbI_3} و E_{CsI} به ترتیب انرژی‌های ساختار حجمی PbI_3 و CsI و E_{HAI} انرژی فاز گازی مولکول HAI می‌باشند. در نهایت نتایج در جدول ۱ درج شده است.

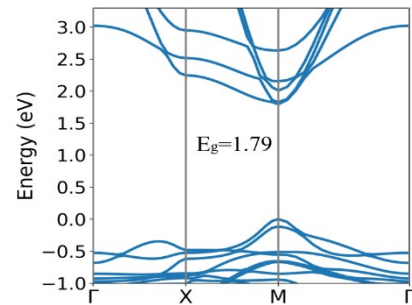
با توجه به این‌که نوع برهم‌کنش میان مولکول‌های آلی تنها می‌تواند از نوع واندروالس باشد، این گزینه در ورودی برنامه به منظور واهلش این ساختار دو بعدی فعال شده است. بنابر بر نتایج به دست آمده، سهم مربوط به این نوع از برهم‌کنش در این ساختار از مرتبه 3.27 eV می‌باشد. با توجه به نتایج درج شده در جدول ۱ مشاهده می‌شود که انرژی تشکیل ساختار شبه دو بعدی به مراتب بیشتر از همتای سه بعدی است و بنابراین، این ساختار از نظر ترمودینامیکی بسیار پایدارتر می‌باشد. به منظور بررسی این موضوع، نحوه توزیع چگالی الکترونی در اطراف اتم‌های ساختار شبه دو بعدی با محاسبه اختلاف چگالی الکترونی مورد توجه قرار گرفت. این اختلاف چگالی را می‌توان با محاسبه اختلاف چگالی بار هم‌سطح بین ساختار شبه دو بعدی HA_xCsPbI_3 ، مولکول‌های آلی و ساختار پروسکایت (در غیاب مولکول‌های آلی) محاسبه نمود. آن‌چنان که در شکل ۶ مشخص شده است، دلیل این امر را می‌توان با انتقال چگالی الکترونی از اتم‌های هیدروژن متصل به اتم نیتروژن به اتم‌های ید در نظر گرفت. به عبارتی می‌توان گفت دلیل پایداری ساختار شبه دو بعدی نسبت به همتای سه بعدی، تشکیل پیوند هیدروژنی میان اتم ید و اتم هیدروژن است.

جدول ۱. انرژی تشکیل (در واحد eV)

ساختار	$\alpha\text{-CsPbI}_3$	HA_xCsPbI_3	
کار حاضر	۰٫۰۲	-۵٫۰۱	
کار دیگران	-۰٫۰۳ [۱۰]	-	

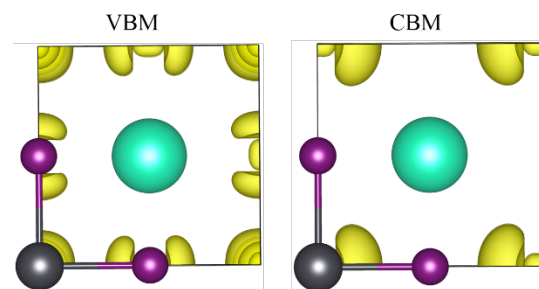


(الف)

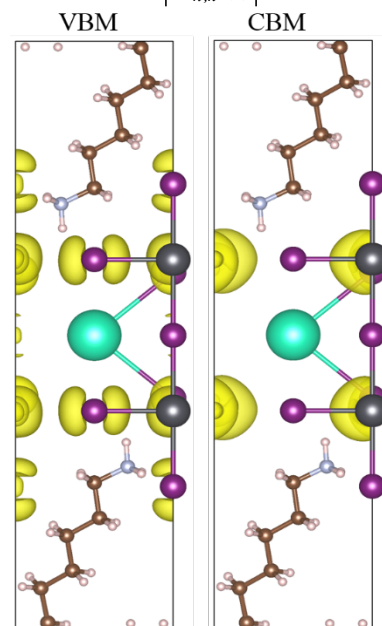


(ب)

شکل ۳. الف) ساختار نواری $\alpha\text{-CsPbI}_3$ ، ب) ساختار نواری $(HA)_xCsPbI_3$.



شکل ۴. چگالی‌های هم‌سطح $|\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2$ برای ساختار $\alpha\text{-CsPbI}_3$.



شکل ۵. چگالی‌های هم‌سطح $|\psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2$ برای ساختار $(HA)_xCsPbI_3$.



نشان دهیم، در این صورت رابطه میان سه عنصر به شکل رابطه ۳ نوشته می‌شود:

$$R' = DR \quad (۳)$$

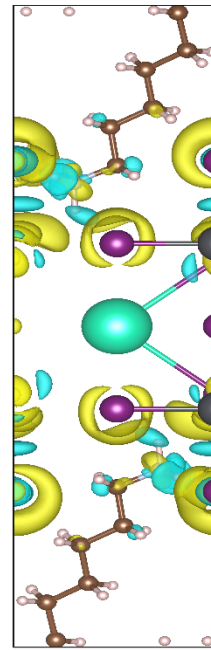
ماتریس کرنش در حالت کلی با استفاده از رابطه (۴) مشخص می‌شود:

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_{00} & \varepsilon_{00} & \varepsilon_{00} \\ \varepsilon_{00} & 1 + \varepsilon_{00} & \varepsilon_{00} \\ \varepsilon_{00} & \varepsilon_{00} & 1 + \varepsilon_{00} \end{pmatrix} \quad (۴)$$

که به صورت ذکر شده در پاراگراف قبل، در ماتریس D عناصر ε_{ij} کرنش اعمال شده در جهت ij را نمایش می‌دهد. بنابراین با توجه به این که اعمال کرنش جهتی صورت می‌گیرد، ماتریس‌های کرنش مختلفی خواهیم داشت. با توجه به متقارن بودن تانسور کرنش $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ و با استفاده از نمادگذاری شناخته شده به عنوان نمادگذاری وویگت^۴ [۱۲] (رابطه (۵)) و بنابراین کاهش تعداد اندیس‌ها، یک ماتریس ۶×۶ برای ثابت‌های کشسان خواهیم داشت. این ماتریس در رابطه (۶) مشخص شده است.

$$\begin{cases} xx \rightarrow ۱, yy \rightarrow ۲, zz \rightarrow ۳ \\ zy \rightarrow ۴, xz \rightarrow ۵, xy \rightarrow ۶ \end{cases} \quad (۵)$$

با توجه به این که ساختار $\alpha - CsPbI_3$ دارای شبکه مکعبی است، حضور تقارن‌های مختلف در این شبکه از جمله چهار تقارن سه‌گانه و هم‌چنین تقارن‌های دوگانه در این ساختار منجر به کاهش ماتریس ثابت‌های کشسان به یک ماتریس با تنها سه عنصر مستقل یعنی C_{11} ، C_{12} و C_{44} می‌شود. اما این مسأله در مورد شبکه شبه دوبعدی کاملاً متفاوت است. در شبکه‌های دوبعدی به دلیل این که ساختار دارای شبکه کریستالی تری‌کلینیک^۵ می‌باشد، تنها دو تقارن همانی و وارونگی وجود دارد. لذا در این شبکه تمامی عناصر ماتریس کشسان مستقل از یک‌دیگر عمل می‌کنند. به عبارتی تمام ۲۱ ثابت کشسان باید محاسبه گردد. ماتریس ثابت‌های کشسان برای هر دو ساختار مکعبی و تری‌کلینیک به ترتیب در رابطه‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند.



شکل ۶. اختلاف چگالی بار هم‌سطح بین ساختار شبه دوبعدی $HA, CsPb, I_3$ ، مولکول‌های آلی و ساختار پروسکایت (در غیاب مولکول‌های آلی).

این که آیا ساختارهای شبه دوبعدی در شرایط محیطی سخت، یعنی شرایطی که ماده ممکن است تحت تنش‌های محیطی قرار گیرد، هم‌چنان می‌توانند نسبت به هم‌تاهای حجمی‌شان پایداری بیشتری داشته باشند یا خیر، نیازمند بررسی خواص مکانیکی آن‌ها است. بر این اساس، در گام بعد محاسبه خواص کشسانی مورد توجه قرار می‌گیرد. با استفاده از این ثابت‌های کشسان می‌توان خواص دیگر ماده یعنی مدول حجمی (B)، مدول یانگ (Y) و مدول برشی (G) و سایر خواص مکانیکی را به دست آورد [۱۱].

میان کرنش کشسان اعمالی به یک ماده و تنش ایجاد شده در آن، یک رابطه مستقیم وجود دارد که مطابق با قانون هوک می‌باشد. این رابطه به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (۲)$$

در رابطه بالا، σ_{ij} مؤلفه i ام تنش در جهت j و ε_{kl} کرنش متناظر می‌باشد. در این رابطه، تانسور مرتبه ۴، C_{ijkl} وابسته به خواص کشسانی ماده می‌باشد و به عنوان ثابت‌های کشسان ماده تعریف می‌شود. چنان چه فرض کنیم بردار شبکه اولیه سیستم R و پس از اعمال کرنش R' باشد و ماتریس کرنش را با D

4. Voigt

5. Triclinic



$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (10)$$

$$Y = \frac{9BG}{3B+G} \quad (11)$$

$$G = \frac{1}{5}(3c_{44} + c_{11} - c_{12}) \quad (12)$$

رویکرد ذکر شده در مورد چگونگی محاسبه خواص مکانیکی، روشی است که در کد thermo_pw مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰، ۱۳] و بر اساس آن خواص مکانیکی مواد محاسبه می‌شود. در این پژوهش، با استفاده از رویکرد فوق خواص مکانیکی مواد مورد توجه در این پژوهش محاسبه شده‌اند. نتایج مربوط به محاسبات خواص کشسان برای دو ساختار $\alpha-CsPbI_3$ و $HA_2CsPb_2I_7$ در جدول‌های ۲ و ۳ درج شده است.

با توجه به نتایج درج شده در جدول‌های ۲ و ۳، ساختار حجمی $\alpha-CsPbI_3$ نسبت به ساختار شبه دوبعدی خواص مکانیکی بهتری از خود نشان می‌دهد. به عبارتی، ساختار حجمی در برابر تغییر شکل‌های اعمالی (یا به عبارتی کرنش‌های اعمال شده) مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد که این ویژگی با استفاده از مقایسه‌ی مقدار مدول حجمی (B) یعنی رابطه کلی ۱۳ برای مواد مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۵].

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (13)$$

آن‌طور که از نتایج پیداست، یک چنین برتری در سایر خواص مکانیکی از جمله مدول یانگ برای ساختار حجمی مشاهده می‌شود؛ به عبارتی تحمل ماده برای حفظ حالت کشسانی‌اش بیشتر است.

جدول ۲. خواص کشسانی برای ساختار حجمی $\alpha-CsPbI_3$

	B	E	G	(GPa)
$\alpha-CsPbI_3$	۱۴۳۹	۱۷۱	۶۶۱	کار حاضر
کار دیگران [۱۴]	۱۴۶۱	۱۷۷۹	۶۸۶	

جدول ۳. خواص کشسانی برای ساختار حجمی $HA_2CsPb_2I_7$

	B	E	G	(GPa)
$HA_2CsPb_2I_7$	۸۵۳	۹۶۶	۳۶۹	کار حاضر
کار دیگران	-	-	-	

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{13} & c_{12} & c_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ \cdot & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ \cdot & \cdot & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ \cdot & \cdot & \cdot & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{55} & c_{56} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{66} \end{pmatrix} \quad (8)$$

نحوه استخراج ثابت‌های کشسان با استفاده از بسط تیلور تابع انرژی کل سیستم نسبت به کرنش اعمال شده انجام می‌پذیرد. انرژی کل سیستم را می‌توان بر حسب کرنش اعمالی و ثابت‌های کشسان به شکل رابطه ۹ نوشت:

$$E(V, \varepsilon) = E(V) + V \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + (\varepsilon^r) \right) \quad (9)$$

پس از مشخص شدن عناصر مستقل ماتریس C برای محاسبه ثابت‌های کشسان در هر یک از ساختارها، اختلاف انرژی قبل و بعد از اعمال کرنش باید محاسبه گردد. در این صورت با محاسبه این اختلاف، عناصر C_{ij} که تنها مجهول‌های باقی‌مانده در معادله ۹ می‌باشند، محاسبه می‌شوند. در نهایت پس از محاسبه ثابت‌های کشسان برای هر دو ساختار، سایر خواص مکانیکی را می‌توان محاسبه نمود. به عنوان مثال، برای ساختار مکعبی روابطی به شکل روابط ۱۰، ۱۱ و ۱۲ میان ثابت‌های کشسان و مدول حجمی، مدول یانگ و مدول برشی وجود دارد.



۴. نتیجه گیری

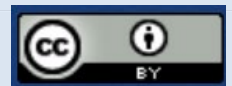
مواد پروسکایت هالید سرب شبه دویعدی به دلیل پایداری بهتر و بازده بالاتری که در آشکارسازی پرتوهای ایکس و گاما نسبت به پروسکایت‌های سه بعدی دارند، کاندید مناسبی برای استفاده در آشکارسازهای سوسوزن می‌باشند. در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات اصول اولیه، خواص الکترونی و مکانیکی ساختار دویعدی HA_2CsPbI_7 و همتهای سه بعدی $\alpha-CsPbI_3$ مورد بررسی قرار گرفت. بنابر نتایج به دست آمده از این پژوهش، ساختار دویعدی به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتم هیدروژن و اتم ید به مراتب پایدارتر از ساختار سه بعدی است. در محیط‌های سخت، خواص مکانیکی ساختار دو بعدی به علت حضور مولکول‌های آلی بزرگ به مراتب ضعیفتر از ساختار سه بعدی است. به عبارت دیگر، ساختار شبه دویعدی تحمل کمتری در برابر فشارهای خارجی از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، استفاده از ساختار شبه دویعدی به عنوان آشکارساز سوسوزن در محیط‌های سخت، می‌تواند ناکارآمدتر از ساختار همتهای سه بعدی باشد.

مراجع

- Shpatz Dayan A, Cohen B.E, Aharon S, Tenailleau Ch, Wierzbowska M, Etgar L. Enhancing stability and photostability of CsPbI₃ by reducing its dimensionality. *Chem. Mat.* 2018;30:8017.
- Kumar S, Jagielski J, Yakunin S, Rice P, Chiu Y.C, Wang M, Nedelcu G, Kim Y, Lin S, Santos E.J.G, Kovalenko M.V, Shih C-J. Efficient blue electroluminescence using quantum-confined two-dimensional perovskites. *ACS Nano.* 2016;10:9720.
- Lin J.T, Liao C.C, Hsu C.S, Chen D.G, Chen H.M, Tsai M.K, Chou P.T, Chiu C.W. Harnessing dielectric confinement on Tin perovskite to achieve emission quantum yield up to 21%. *J. Am. Chem. Soc.* 2019;141:10324.
- Datta A, Fiala J, Motakef S. 2D perovskite-based resolution X-ray detectors. *Sci. Rep.* 2021;11:22897.
- Gao H, Wei W, Li L, Tan Y, Tang Y. Mechanical properties of a 2D lead-halide perovskite, (C₆H₅CH₂NH₃)₂PbCl₄, by nanoindentation and first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry. C.* 2020;124(3):19204-19211.
- Jiang Y, Yuan J, Ni Y, Yang J, Wang Y, Jiu T, Yuan M, Chen J. Reduced-dimensional α -CsPbX₃ perovskites for efficient and stable photovoltaics. *Joule.* 2018;2:1356.
- https://dalcorso.github.io/thermo_pw.
- Voigt W. Lehrbuch der kristallphysik: (mit ausschluss der kristalloptik). *BG Teubner.* 1910;3.
- Landau L.D, Lifshitz E.M. Theory of elasticity, 3rd ed. *Pergamon Press, Oxford.* 1986.
- Afsari M, Boochani A, Hantezadeh M. Electronic, optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI₃: Using first principles study. *Optik.* 2016;127(2):11433.
- Kaxiras E. Atomic and electronic structure of solids, 1st ed. *Cambridge University Press, Cambridge.* 2003.
- Zhou F, Li Z, Lan W, Wang Q, Ding L, Jin Z. Halide Perovskite, a Potential Scintillator for X-Ray Detection. *Small Methods.* 2020;4:2000506.
- Kishimoto S, Shibuya K, Nishikido F, Koshimizu M, Haruki R, Yoda Y. Subnanosecond time-resolved x-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator. *App. Phys. Lett.* 2008;93:261901.
- Wei H, Fang Y, Mulligan P, Chuirazzi W, Fang H-H, Wang C, Ecker B.R, Gao Y, Loi M.A, Cao L, Huang J. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystal. *Nature Photonics.* 2016;10:333.
- Leijtens T, Eperon G.E, Noel N.K, Habisreutinger S.N, Petrozza A, HJ Snaith H.J. Stability of metal halide perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials.* 2015;5:1500963.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

نظری، صفیه، بابایی بیدمشکی، نادیا. (۱۴۰۳)، مطالعه ابتدا به ساکن خواص مکانیکی و پایداری ساختار پروسکایت شبه دویعدی HA_2CsPbI_7 و ساختار معدنی $CsPbI_3$. *مجله علوم و فنون هسته‌ای*، ۱۰۸ (۲)، ۱۳۷-۱۴۳. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2024.1573>. URL: https://jonsat.nstri.ir/article_1573.html.

