

گاف نواری پروسکایت CsPbBr_3 مکعبی در فشارهای مختلف

علیرضا درودی^۱

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۳۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

چکیده:

پروسکایت‌های هالیدی ارگانیک- غیر ارگانیک به عنوان آشکارساز اشعه گاما مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آن‌ها به دلیل حضور کاتیون آلی متیل آمونیوم در ترکیب در مقابل رطوبت و گرما از نظر شیمیایی ناپایدارند. جایگزینی کاتیون معدنی سزیم به جای کاتیون آلی پایداری دراز مدتی را نشان می‌دهد. پروسکایت CsPbBr_3 که یک پروسکایت تمام معدنی است، در زمینه آشکارسازی اشعه گاما مورد توجه است. این ماده در دماهای بالاتر از ۱۳۰ درجه سلسیوس دارای تقارن مکعبی می‌شود. گاف نواری پروسکایت‌ها یک کمیت اساسی برای ارزیابی توانایی جذب نور در ادوات نوری است و با اعمال فشار هیدرواستاتیک می‌توان ساختار الکترونی و بویژه گاف نواری پروسکایت‌های تمام معدنی را تغییر داد. در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و محاسبات مبتنی بر اصول اولیه به محاسبه خواص الکترونی پروسکایت CsPbBr_3 در فاز مکعبی و تغییرات آن‌ها با فشار می‌پردازیم. در محاسبات از هر دو تقریب LDA و GGA و شبه پتانسیل‌های مختلف برای محاسبه گاف نواری استفاده می‌شود.

کلیدواژه‌ها: پروسکایت مکعبی، گاف نواری، نظریه تابعی چگالی.

Band-gap of cubic CsPbBr_3 perovskite under different pressures

Doroudi Alireza

Physics & Accelerator School, Nuclear Science and Technology research institute, P.O.BOX:
11365-3486, Tehran, Iran.

Abstract:

Organic-inorganic halide perovskites have been fabricated as gamma-ray detectors. They are chemically unstable under heat or moisture due to the presence of organic cation. Replacing organic cation by cesium shows a long-term stability. Cesium lead bromide (CsPbBr_3) perovskite which is an all-inorganic perovskite, is the most studied perovskite emitter and is important in gamma-ray detection. This material has cubic symmetry at temperatures higher than 130 degrees of Celsius. Band-gap of perovskites is a basic parameter for assessment of light absorption in photovoltaic devices and by applying hydrostatic pressure one can change the electronic structure and, especially the band-gap of all-inorganic perovskites. In this research by using density functional theory and calculations based on first principles, we calculate the electronic properties of CsPbBr_3 perovskite in cubic phase and their variations with pressure. In the calculations, the both approximations, LDA and GGA and different pseudopotentials have been used for calculation of band-gap.

Keywords: cubic perovskite, band-gap, density functional theory.

¹ Email: adoroudi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

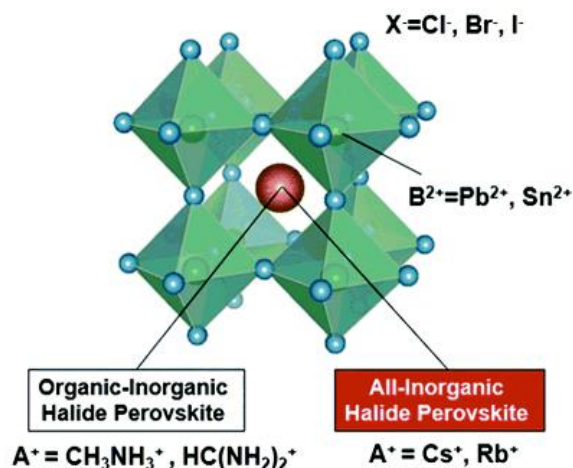
آشکارسازهای نیمه هادی در دمای اتاق برای کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف چون دفاعی، صنعت، تصویربرداری پزشکی و تحقیقات نسبت به سایر انواع آشکارسازها برتری دارند و ترجیح داده می‌شوند. چنین کاربردهایی مستلزم آن است که طیف انرژی گامای رادیونوکلئیدهای مختلف به خوبی آشکارساز ژرمانیوم فوق خالص تفکیک و شناسایی شوند. یک آشکارساز گامای ایده‌آل با عملکرد خوب، راندمان ذاتی بالا و قدرت تفکیک زیاد برای کار کردن در دمای اتاق نیازمند موادی با ضریب تضعیف گامای بالا، گاف انرژی پهن و حاصلضرب تحرک‌پذیری-نیمه عمر بزرگ می‌باشد. آشکارساز کادمیوم-زینک تلوراید ($CdZnTe$) در طول چند دهه گذشته شاهد توسعه و پیشرفت بزرگی بوده است. با این وجود، مسائل مربوط به هزینه بالای رشد بلور آن باعث شده است [۱] که تحقیقات در زمینه جایگزین کردن موادی با هزینه رشد کم گسترش و ادامه یابد [۲-۳]. پروسکایت‌های هالیدی سربی با فرمول عمومی $APbX_3$ که کاتیون A سزیم یا متیل آمونیوم و آنیون X یکی از هالوژن‌های کلر یا برم و یا ید است، به عنوان آشکارساز اشعه گاما در دمای اتاق بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴-۵]. پروسکایت‌های هالیدی آلی-معدنی که در جایگاه A کاتیونی چون متیل آمونیوم (CH_3NH_3) قرار می‌گیرد، به عنوان آشکارساز گاما ساخته شده‌اند و عملکرد خوبی داشته‌اند [۶]. با این وجود، ناپایداری شیمیایی این نوع پروسکایت‌ها در مقابل گرما و رطوبت به دلیل وجود کاتیون آلی متیل آمونیوم در ترکیب، برای استفاده بلند مدت از آن‌ها نامطلوب است. در مقابل، جایگزین کردن متیل آمونیوم توسط سزیم (Cs) که یک کاتیون معدنی است، باعث پایداری شیمیایی و مکانیکی عالی دراز مدت می‌شود و در عین حال خواص مطلوب الکتریکی و فتوولتایی پروسکایت را حفظ می‌کند [۷]. از جمله پروسکایت $CsPbBr_3$ دارای حاصلضرب تحرک‌پذیری-نیمه عمر بزرگی می‌باشد [۸]. به همین دلیل پروسکایت‌های تمام معدنی هالوژنی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند.

با توجه به اهمیت پروسکایت تمام معدنی $CsPbBr_3$ در زمینه آشکارسازی اشعه گاما، در این مقاله می‌خواهیم به مطالعه خواص الکترونی آن بپردازیم. گاف نواری پروسکایت‌ها یک کمیت اساسی برای ارزیابی توانایی جذب نور در ادوات نوری است. گاف نواری یک ماده ارتباط نزدیکی با لبه جذب (absorption edge) دارد. گاف نواری را به سه روش مختلف می‌توان تنظیم کرد. یکی از طریق انتقال فاز ناشی از تغییر دماست که به طور طبیعی با تغییر ساختار، گاف نواری نیز تغییر می‌کند. دیگری ایجاد تغییرات شیمیایی در مواد تشکیل دهنده پروسکایت، مثلاً تغییر پارامتر X در پروسکایت ترکیبی $CsPbBr_{3-x}I_x$ در جریان سنتز آن است و بالاخره اعمال فشار هیدرواستاتیک بر روی پروسکایت است. در مقایسه با دیگر روش‌ها اعمال فشار روشی تمیز و ساده است که توسط سلول سندانی الماسی (diamond anvil cell) فشار بر روی پروسکایت می‌تواند به صورت پیوسته تغییر کند و باعث تغییر پیوسته گاف شود. در این روش می‌توان فشار مناسب برای گاف مورد نظر را تعیین کرد. در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به بررسی خواص ساختاری همچون ثابت شبکه و خواص الکترونی چون چگالی حالت‌ها و ساختار نواری پروسکایت معدنی $CsPbBr_3$ در فاز مکعبی و تغییرات این خواص با تغییر فشار می‌پردازیم.

۲. روش کار

امروزه نام پروسکایت به هر عضو خانواده بزرگی از ترکیبات با فرمول شیمیایی ABX_3 اطلاق می‌شود که در جایگاه-های A و B یک کاتیون و در جایگاه X یک آنیون قرار می‌گیرد و کاتیون B توسط یک هشت وجهی از آنیون‌های X محاط شده است (شکل ۱). پروسکایت $CsPbBr_3$ که یک پروسکایت تمام معدنی است در بین مواد تابش‌کننده نور بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته است. این ماده در دماهای کمتر از ۸۸ درجه سلسیوس دارای ساختار ارتورومبیک است و با افزایش دما تا ۱۳۰ درجه سلسیوس به ساختار تتراگونال تبدیل می‌شود و در دماهای بالاتر دارای تقارن مکعبی می‌گردد. پروسکایت‌های هالیدی تمام معدنی توسط پژوهشگران مختلفی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند

که عمدتاً در فشار صفر بوده است [۹-۱۰]. در سال‌های اخیر کارهایی در فشار غیر صفر نیز انجام شده است [۱۱-۱۲]. پژوهش‌ها نشان داده است که نتایج حاصل از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی بستگی زیادی به انتخاب پتانسیل تبدالی و شبه پتانسیل دارد [۱۳-۱۴]. بر این اساس شبه پتانسیل‌ها و پتانسیل‌های تبدالی مختلفی را در محاسبات در نظر می‌گیریم.

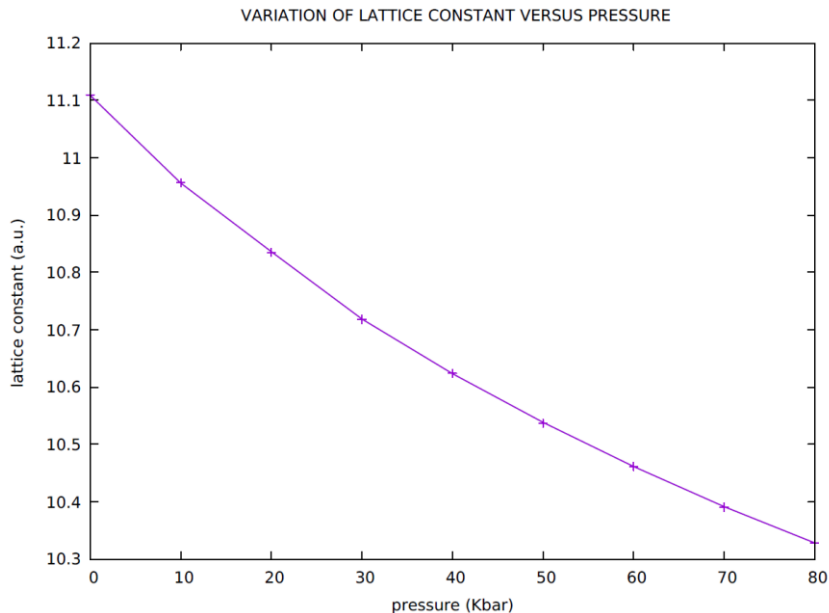


شکل ۱. نمایه‌ای از ساختار پروسکایت مکعبی ABX_3 .

محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتوم-اسپرسو [۱۵] انجام می‌شود. در این محاسبات هر دو تقریب چگالی موضعی (LDA) و گرادیان چگالی تعمیم یافته (GGA) به کار گرفته شده است. برای اتم‌های سزیم، سرب و برم به ترتیب الکترون‌های $5s5p6s$ ، $5d6s6p$ و $4s4p$ به عنوان الکترون‌های ظرفیت در نظر گرفته شده‌اند. محاسبات همگرایی نسبت به انرژی‌های قطع و تعداد نقاط فضای اندازه حرکت انجام شده و بنا بر نتایج به دست آمده، در بسط توابع موج و چگالی الکترونی، انرژی‌های قطع به ترتیب برابر ۴۰ و ۴۰۰ ری‌دبرگ منظور شده و برای انجام محاسبات انتگرال گیری منطقه اول بریلوئین $5 \times 5 \times 5$ در نظر گرفته شده است. در این محاسبات دو پتانسیل در تقریب LDA و سه پتانسیل در تقریب GGA در نظر گرفته شده‌اند. LDA-1 دارای شبه پتانسیل فوق نرم و پتانسیل تبدالی LDA-2، LDA دارای شبه پتانسیل نیمه-موضعی و پتانسیل تبدالی LDA، PBESol تقریب تجدید نظر شده PBE برای جامدات با شبه پتانسیل فوق نرم، PBE-2 دارای پتانسیل تبدالی PBE و شبه پتانسیل نیمه-موضعی و بالاخره PBE-1 دارای پتانسیل تبدالی PBE و شبه پتانسیل فوق نرم می‌باشد.

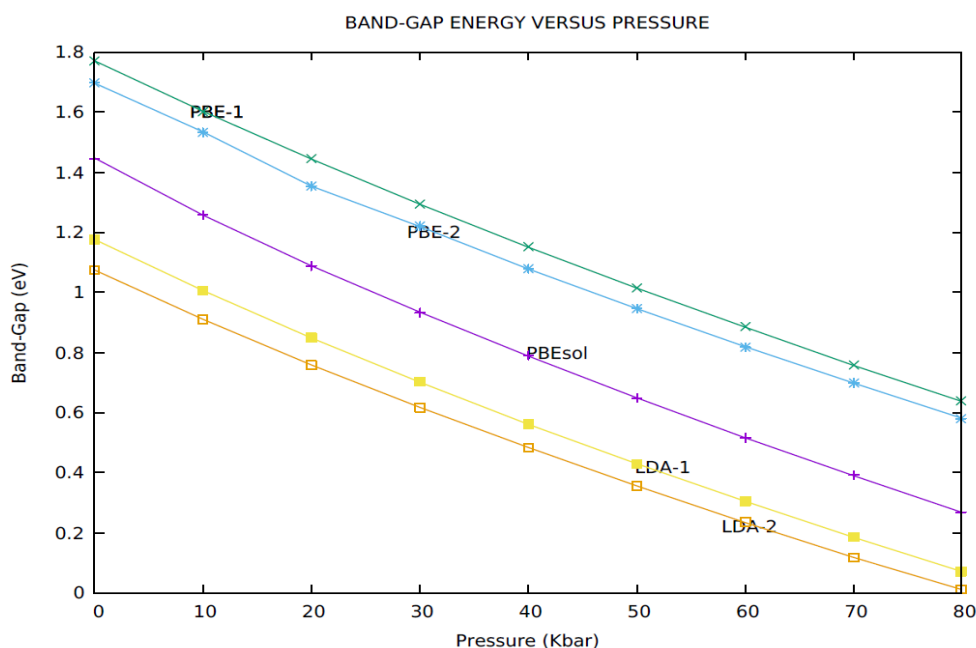
تغییر فشار هیدرواستاتیک باعث تغییر ثابت شبکه می‌شود. برای به دست آوردن ثابت شبکه در هر فشاری باید حجم تعادلی در فشار مورد نظر را با کمینه سازی آنتالپی در آن فشار به دست آوریم. برای این منظور از برنامه vc-relax کوانتوم اسپرسو استفاده می‌کنیم و حجم تعادلی و در نتیجه ثابت شبکه (ضلع مکعب) را به دست می‌آوریم. لازم به یادآوری است که ثابت شبکه برای هر یک از پتانسیل‌ها جداگانه محاسبه می‌شود. به ازای هر یک از پتانسیل‌ها با افزایش فشار ثابت شبکه کاهش می‌یابد که مورد انتظار است. نمودار تغییرات ثابت شبکه بر حسب فشار برای پتانسیل PBESol در شکل ۲ نشان داده شده است. در فشار صفر برای این پتانسیل ثابت شبکه برابر $11/1089$ واحد اتمی به دست می‌آید که به مقدار تجربی بسیار نزدیک است. مقدار تجربی ثابت شبکه پروسکایت $CsPbBr_3$ برابر $11/10$ واحد

اتمی است [۱۲]. با در دست داشتن ثابت شبکه در هر فشاری می‌توان ساختار الکترونی چون ساختار نواری و چگالی حالت‌ها را محاسبه کرد و از روی ساختار نواری گاف انرژی نیمه هادی را پیدا کرد.

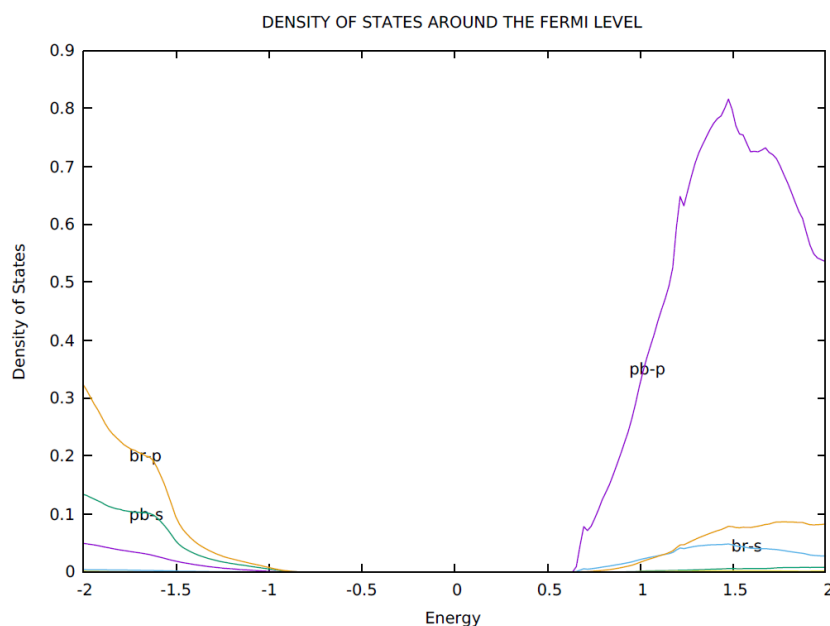


شکل ۲. نمودار تغییرات ثابت شبکه بر حسب فشار برای پتانسیل PBESol

در شکل ۳ نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب فشار برای ۵ نوع پتانسیل مختلف رسم شده است. بهترین نتیجه در مقایسه با نتایج تجربی در مورد گاف نواری مربوط به پتانسیل PBE-1 است که در فشار صفر برابر $1/771$ الکترون-ولت به دست می‌آید. مقدار تجربی گاف نواری در فشار صفر حدود $2/36$ الکترون-ولت است [۱۲]. مشهور است که نظریه تابعی چگالی گاف نواری یک بلور را کمتر از مقدار واقعی و تجربی آن برآورد می‌کند [۱۶] و نتایج این پژوهش نیز موید این نکته است. در شکل ۳ دیده می‌شود که با افزایش فشار گاف نواری پیوسته کاهش می‌یابد. برای توضیح کاهش گاف با فشار، چگالی حالت‌های جزئی برای پتانسیل PBESol و فشار صفر در انرژی‌های حوالی انرژی فرمی در شکل ۴ رسم شده است. بر روی محور افقی انرژی صفر متناظر با انرژی فرمی است. از روی شکل دیده می‌شود که بیشینه نوار ظرفیت (VBM) از هیبریداسیون اربیتال‌های p اتم‌های برم و بخش کمتری از اربیتال‌های s اتم‌های سرب تشکیل شده و کمینه نوار هدایت (CBM) عمدتاً از اربیتال‌های p اتم‌های سرب و بخش کمتری از اربیتال‌های s اتم‌های برم تشکیل شده است و اربیتال‌های سزیم تقریباً هیچ نقشی در چگالی حالت‌های حوالی انرژی فرمی ندارند. بنابراین نقش کلیدی در گاف نواری $CsPbBr_3$ بر عهده شبکه هشت وجهی $PbBr_6$ است. با افزایش فشار طول پیوند Pb-Br در شبکه هشت وجهی کاهش می‌یابد و در نتیجه جفت شدگی اربیتال‌های سرب و برم افزایش می‌یابد. این افزایش پیوند بین اربیتال‌های سرب و برم باعث کاهش گاف نواری می‌شود. این استدلال برای سایر پتانسیل‌ها نیز برقرار است.



شکل ۳. نمودار تغییرات گاف نواری (برحسب الکترون-ولت) نسبت به فشار (برحسب کیلوپار).



شکل ۴. نمودار چگالی حالت‌های جزئی در حوالی انرژی فرمی برای CsPbBr_3 در فشار صفر.

۳. نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تقریب‌های LDA و GGA و محاسبات مبتنی بر اصول اولیه، ثابت شبکه، چگالی حالت‌ها و ساختار نواری برای پروسکایت تمام معدنی CsPbBr_3 محاسبه شده است. بنابر نتایج به دست آمده با افزایش فشار ثابت شبکه کاهش می‌یابد که مورد انتظار است. گاف نواری نیز با افزایش فشار کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش طول پیوند Pb-Br در شبکه هشت وجهی PbBr_6 است.

۴. تشکر و قدردانی

از همکار گرامی آقای دکتر یاور تقی پور آذر به خاطر کمک‌ها و مشاوره‌هایی که در طول اجرای پژوهش ارائه داده‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

۵. مراجع

- 1- A. E. Bolotnikov et al., Phys. Status Solidi C, **2**, 1495 (2005).
- 2- C. C. Stoumpos et al., Crystal Growth and Detection, **13**, 2722 (2013).
- 3- L. Pan et al., IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, **67**, 443 (2020).
- 4- H. Wei et al., Nature Mater., **16**, 826 (2017).
- 5- H. Wei et al., Nature Commun., **10**, 1066 (2019).
- 6- Y. He et al., ACS Photon., **5**, 4132 (2018).
- 7- J. Duan et al., J. Mater. Chem. A, **7**, 21036 (2019).
- 8- D. N. Dirin et al., Chem. Mater., **28**, 8470 (2016).
- 9- G. Murtaza and Iftikhar Ahmad, Physica B **406**, 3222 (2011).
- 10- <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00197>.
- 11- Long Zhang, et al., J. Phys. Chem. Lett., **8**, 3752 (2017).
- 12- Yiran Ying, et.al., J. Phys. Chem. C, **122**, 17718 (2018).
- 13- F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett., **102**, 226401 (2009).
- 14- Z. Wu, and R. E. Cohen, Phys. Rev. B, **73**, 235116 (2006).
- 15- <http://www.quantum-espresso.org>.
- 16- Y. Huang, et.al., J. Phys. Chem. C, **123**, 739 (2019).