

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

فیزیک حالت جامد

رساله دکتری

مطالعه ی نظری خواص الکترونی، مکانیکی و اپتیکی نانوساختارهای پروسکایتی

هالیدی بر پایه سرب

نگارنده: مهدی فقیه نصیری

اساتید راهنما

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر ابراهیم قاضی

دی ۱۳۹۷



فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود آقای/خانم دانشجوی دکتری رشته به شماره دانشجویی
ورودی ماه سال در تاریخ از رساله نظری/ عملی خود با عنوان :
دفاع و با اخذ نمره به درجه : نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۲۰-۱۹	<input type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
	دکتر	استاد/ اساتید راهنما		
	دکتر	مشاور/ مشاورین		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده		

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی آقای/خانم بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده :

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقديم به



تشکر و قدردانی

نخست از اساتید گرانقدرم آقایان دکتر ایزدی فرد و دکتر قاضی بابت تمامی صبر و حوصله ای که طی فرآیند تدوین پایانامه به خرج دادند و سربه هوایی های مرا تحمل کردند صمیمانه تشکر می نمایم.

به علاوه از پدر و مادرم که تمامی عمرشان را به پای تحصیل فرزندانشان ریختند و همچنین از عموکهبیار عزیز که حمایت های بی دریغ ایشان و کلام پر امید و نیرو بخششان در من این خودباور را ایجاد کرد که دست به کارهای بزرگی بزنم و حضورشان همواره مایه ی قوت قلب و دلگرمی ام بوده خالصانه تشکر کرده و خود را همیشه مدیون ایشان میدانم.

و در آخر از **او**، که آمد تا بماند، بی منت ۴ سال تمام مشغله هایم را صبورانه تحمل کرد و تاب آورد قدردانی میکنم. گرچه این سال ها هرگز باز نمی گردند اما امیدوارم که بتوانم این همراهی صبورانه اش را جبران کنم.

تعهد نامه

اینجانب مهدی فقیه نصیری دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه ی نظری خواص الکترونی، مکانیکی و اپتیکی نانوساختارهای پروسکابتی هالیدی بر پایه سرب تحت راهنمایی آقایان دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمدابراهیم قاضی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

۹۷/۱۰/۲۴

تاریخ

امضای دانشجو



مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این رساله به بررسی خواص الکترونی، مکانیکی و اپتیکی حالت کپه ای و همچنین نانولایه های پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) با استفاده از نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. در سالهای اخیر این ترکیبات به عنوان ماده ی جاذب در نسل جدیدی از سلول های خورشیدی مورد توجه گسترده ی محققین قرار گرفته اند. حالت کپه ای این ترکیبات در دماهای بالاتر از دمای اتاق، که معادل دمای کار سلول های خورشیدی پروسکایتی است، دارای فاز مکعبی هستند. لذا در قدم اول فاز مکعبی ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) و سپس نانوساختارهای دوبعدی تک لایه و چندلایه ی آنها مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج بدست آمده با کمک تقریب های SOC، PBEsol و HSE06 نشان دادند که خواص الکترونی این ترکیبات تحت تاثیر مستقیم نوع هالوژن ($X=Cl, Br, I$) موجود در آنها می باشد. با افزایش شعاع هالوژن ($R_{Cl} < R_{Br} < R_{I}$) گاف نواری مستقیم ساختارهای کپه ای و نانوساختارهای تک لایه و لایه ای این ترکیبات کاهش پیدا می کند. علت این امر نیز افزایش همپوشانی اوربیتال های p هالوژن ها و اوربیتال s و افزایش برهمکنش ضد پیوندی شدید و جابجایی لبه ی نوار ظرفیت به سمت انرژی های بزرگتر می باشد. نتایج بدست آمده با استفاده از تقریب GGA-PBEsol تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی داشتند. به علاوه به منظور بررسی اثرات نسبیتی اتم سنگین سرب در این ترکیبات، خواص الکترونی ساختارهای کپه ای با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده تطابق خوبی با نتایج تجربی نداشتند.

همچنین، خواص مکانیکی این ساختارها با رهیافت انرژی-کرنش مورد مطالعه قرار گرفت. در این رهیافت با اعمال کرنش و تغییر شکل ساختارها به کمک ماتریس های تغییر شکل ویژه، و با استفاده از نمودار انرژی-کرنش بدست آمده، ضرایب الاستیک این ساختارها محاسبه شدند. در ادامه با استفاده از روابط این ضرایب با

پارامترهای مکانیکی از قبیل مدول یانگ، بالک، برشی و ضریب پوآسون، رفتار الاستیکی این ساختارها مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی این نتایج نشان دادند که با افزایش شعاع هالوزن ها و کاهش قدرت پیوند های X-Pb-X ضرایب الاستیک و به تبع آن پارامترهای مکانیکی یاد شده روند کاهشی دارند. اما نکته ی حائز اهمیت در ساختارهای کپه ای و نانو، قدرت شکل پذیری بالای این مواد در مقایسه با سلول های خورشیدی سیلیکونی که بسیار ترد و شکننده هستند، می باشد

از آنجایی که اطلاع از پارامترهای اپتیکی مواد برای ساخت قطعات مورد نیاز بسیار حائز اهمیت است، با محاسبه ی قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک این ترکیبات، ضرایب اپتیکی آنها مانند، ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و بازتابندگی محاسبه و مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه قابل توجه بزرگی ضریب جذب محاسبه شده برای این ترکیبات (از مرتبه ی 10^5 cm^{-1}) بود که برای استفاده در سلول خورشیدی به عنوان لایه جذب حائز اهمیت است. بخش معدنی این ترکیبات عامل اصلی ضریب جذب بزرگ آنها می باشد. همچنین وجود کاتیون های آلی در این ترکیبات عامل کاهش چشمگیر ثابت دی الکتریک استاتیک آنها در مقایسه با پروسکایت هایی همچون CsPbI_3 می باشد.

کلمات کلیدی: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I)، ترکیبات پروسکایت، نظریه تابعی چگالی (DFT)، خواص

الکترونی، خواص مکانیکی، خواص اپتیکی، سلول های خورشیدی پروسکایتی.

مقالات مستخرج از رساله

مقالات ISI

- ۱- Mahdi Faghihnasiri, Morteza Izadifard, and Mohammad Ebrahim Ghazi. "DFT study of mechanical properties and stability of cubic methylammonium lead halide perovskites ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X= I, Br, Cl)." *The Journal of Physical Chemistry C* 121, no. 48 (2017): 27059-27070, IF=4.484
- ۲- Mahdi Faghihnasiri, Morteza Izadifard, and Mohammad Ebrahim Ghazi. "DFT Study of Electronic Structure and Optical Properties of Layered Two-Dimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I)." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, (22, Nov, 2018), DOI: 10.1080/15567036.2019.1568645, IF=0.555
- ۳- Mahdi Faghihnasiri, Morteza Izadifard, and Mohammad Ebrahim Ghazi. " Study of Strain Effects on Electronic and Optical Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, Br, I) Perovskites." *The Journal of Physical Chemistry C* 121, (Submitted), IF=4.484

مقالات کنفرانس های داخلی

- ۴- مهدی فقیه نصیری، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، "بررسی خواص مکانیکی پروسکایت های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=I, Br) به کمک رهیافت DFT"، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۶، دانشگاه یزد. شماره مقاله: ۱۱۸۶، شماره نهایی: P137.
- ۵- مهدی فقیه نصیری، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، "مهندسی گاف نواری و خواص نوری متیل آمونیوم یدید سرب با اعمال کرنش"، بیست و چهارمین گردهمایی فیزیک ماده چگال و مدرسه سیستم های پیچیده، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ۳۰ خرداد- ۱ تیر ۱۳۹۷.

فهرست مطالب

- فصل اول: مقدمه ۱
- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- پروسکایت های آلی-معدنی، نسل جدید سلول های خورشیدی ۳
- ۱-۲-۱- تب پروسکایت ۳
- ۲-۲-۱- پروسکایت ها تحت تابش نور خورشید ۸
- ۳-۲-۱- مشکلات در استفاده از پروسکایت ها ۱۳
- فصل دوم: مروری بر کارهای پیشین ۱۷
- ۱-۲- مقدمه ۱۸
- ۲-۲- محاسبات ساختاری انجام شده بر روی پروسکایتها ۱۹
- ۳-۲- خواص مکانیکی پروسکایت های هالیدی ۲۴
- ۴-۲- ساختار الکترونی پروسکایت ها ۲۷
- ۱-۴-۲- جرم موثر حامل ها ۳۰
- ۵-۲- خواص اپتیکی ۳۴
- فصل سوم: نظریه تابع چگالی (DFT) ۴۱
- ۱-۳- مقدمه ۴۲
- ۲-۳- نظریه تابعی چگالی ۴۲

۴۳ مسئله بس ذره ای
۴۵ نظریه هوهنبرگ- کوهن
۴۷ معادلات کوهن- شم
۵۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۵۱ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۵۲ شمای کلی نظریه ی تابعی چگالی
۵۳ معرفی نرم افزا محاسباتی Quantum ESPRESSO
۵۴ توانایی های کد PWscf
۵۵ برنامه های موجود در کد PWscf
۵۹ فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۰ ۱-۴ مقدمه
۶۰ ۲-۴ روش محاسباتی و بهینه سازی پارامترهای ورودی
۶۱ ۱-۲-۴ انرژی قطع
۶۳ ۲-۲-۴ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون
۶۶ ۳-۴ بهینه سازی ابعادی ساختارها
۶۷ ۱-۳-۴ بهینه سازی ابعادی فاز مکعبی ساختار کپه ای $MAPbX_3$ (X= Cl, Br, I)
۶۹ ۲-۳-۴ بهینه سازی ابعادی نانوساختارهای دوبعدی $MAPbX_3$ (X= Cl, Br, I)

۷۱ بررسی خواص مکانیکی
۷۶ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار کپه ای
۸۸ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار های دو بعدی
۱۰۲ بررسی خواص الکترونی
۱۰۲ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار کپه ای
۱۰۵ MAPbX ₃ ساختار تحت کرنش
۱۱۰ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار های دو بعدی
۱۱۴ بررسی خواص اپتیکی
۱۱۵ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار های کپه ای
۱۲۰ MAPbX ₃ (X= Cl, Br, I) ساختار های دو بعدی
۱۴۳ فصل پنجم: نتیجه گیری و کارهای آینده
۱۴۴ ۱-۵- مقدمه
۱۴۴ ۲-۵- خواص الکترونی
۱۴۵ ۳-۵- خواص مکانیکی
۱۴۶ ۴-۵- خواص اپتیکی
۱۴۸ ۵-۵- پیشنهادات برای مطالعات آتی
۱۴۹ مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: توسعه‌ی بازده چندین تکنولوژی فوتوولتائی مبتنی بر لایه‌های نازک. پروسکایت‌ها سریعترین رشد را در تاریخ تکنولوژی‌های فوتوولتائی داشته‌اند [۵].
- شکل ۱-۲: نمایشی از پل ارتباطی ۴-ABPACl میان دانه‌های پروسکایت [۱۶].
- شکل ۱-۳: ساختار بلوری امکانپذیر پروسکایت‌های هالوژن دار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
- شکل ۱-۴: معماری سلول خورشیدی پروسکایتی. الف) سلول خورشیدی پروسکایتی لایه‌ای. ب) سلول خورشیدی پروسکایتی بر روی مزومتخلخل TiO_2 [۲۳].
- شکل ۱-۲: سلول واحد پروسکایت ABX_3 [۳۶].
- شکل ۲-۲: ساختار پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. الف) فاز α ، ب) فاز β ، ج) فاز γ ، د) فاز δ [۴۱].
- شکل ۲-۳: ساختار الکترونی و نمودار چگالی حالت‌های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [۳۶].
- شکل ۲-۴: ساختار نواری پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ فاز α (a) فاز β (b) فاز γ (c) فاز δ [۴۱].
- شکل ۲-۵: میانگین تحرک پذیری الکترون و حفره برای فازهای مختلف $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بصورت تابعی از تراکم حامل‌ها، (p). در کادر پایینی تحرک پذیری پروسکایت‌های آلاییده با Cl نشان داده شده است [۶۰].
- شکل ۲-۶: نمودار ضریب جذب محاسبه شده برای سه فاز مختلف پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. نمودار داخلی مربوط به نتایج تجربی است [۶۳].
- شکل ۲-۷: نمودار الف) PDOS، ب) DOS و نمودار جذب ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، در دو نوع موقعیت قرار گیری CH_3NH_3 [۶۵].
- شکل ۲-۸: تصحیحات گاف نواری با در نظر گرفتن تصحیحات نسبیتی (SR, SOC) و بس ذره‌ای (GW) [۶۷].

شکل ۲-۹: نمودار طیف جذب اپتیکی تجربی و نظریه (SOC-GW) [۶۷]. ۳۸

شکل ۲-۱۰: الف) رسانندگی اپتیکی با تصحیحات BSE (خط ممتد قرمز) و بدون BSE (خط چین قرمز). ب) رسانندگی اپتیکی با تصحیحات BSE (خط ممتد آبی) و بدون BSE (خط چین آبی) با استفاده از تصحیحات خود-انرژی (GW) در محاسبات DFT. فلش های دوطرفه در شکل ها گویای سهم انرژی اکسیتونی در رسانندگی اپتیکی است. تمامی محاسبات با در نظر گرفتن SOC انجام شده اند [۶۸]. ۳۹

شکل ۳-۱: فلوچارت مراحل حل خودسازگار در محاسبات DFT. ۴۹

شکل ۴-۱: نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع (eV) برای فاز مکعبی ساختار MAPbI₃ با شبه پتانسیل های PAW، NC و US. ۶۲

شکل ۴-۲: نمودار انرژی کل بر حسب مش بندی فضای وارون برای فاز مکعبی ساختار MAPbI₃ با سه نوع شبه پتانسیل PAW، NC و US. ۶۵

شکل ۴-۳: سلول واحد ساختارهای کپه ای MAPbX₃ (X= Cl, Br, I) در فاز مکعبی. ۶۷

شکل ۴-۴: سلول واحد ساختارهای تک لایه و چند لایه ی MAPbX₃ (X=Cl, Br, I). ۷۰

شکل ۴-۵: نمودار تنش- کرنش محاسبه شده برای ساختارهای کپه ای ساختارهای MAPbX₃ (X=Cl, Br, I). ۸۴

شکل ۴-۶: نمودار سه بعدی مدول یانگ، تراکم پذیری (معکوس مدول حجمی)، مدول برشی و ضریب پواسون ساختارهای کپه ای MAPbX₃ (X=Cl, Br, I). ۸۷

شکل ۴-۷: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbCl₃. ۹۶

شکل ۴-۸: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbCl₃. ۹۷

شکل ۴-۹: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbBr₃. ۹۸

شکل ۴-۱۰: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbBr₃. ۹۹

- شکل ۴-۱۱: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbI_3 ۱۰۰
- شکل ۴-۱۲: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbI_3 ۱۰۱
- شکل ۴-۱۳: ساختارهای نواری ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) در حالت کپه ای با تقریب GGA/PBEsol ۱۰۴
- شکل ۴-۱۴: چگالی حالت های جزئی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) با تقریب PBEsol ۱۰۴
- شکل ۴-۱۵: ساختارهای نواری ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) در حالت کپه ای با برهمکنش SOC ۱۰۵
- شکل ۴-۱۶: چگالی حالت های جزئی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) با برهمکنش SOC ۱۰۵
- شکل ۴-۱۷: تغییر ساختار ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) تحت کرنش های کششی و فشاری در بازهی $8\% - 12\%$ ۱۰۷
- شکل ۴-۱۸: تغییرات گاف نواری ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) در حالت کپه ای تحت کرنش های کششی و فشاری ($12\% < \text{کرنش} < 8\%$) ۱۰۹
- شکل ۴-۱۹: ساختارهای نواری و چگالی های حالت کلی محاسبه شده برای ساختارهای دوبعدی تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) ۱۱۲
- شکل ۴-۲۰: چگالی های حالت جزئی محاسبه شده برای ساختارهای دوبعدی تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) ۱۱۳
- شکل ۴-۲۱: نمودار قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای الف) MAPbI_3 ، ب) MAPbBr_3 و ج) MAPbCl_3 ۱۱۷

- شکل ۴-۲۲: نمودار ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای
 الف) MAPbI_3 ، ب) MAPbBr_3 و ج) MAPbCl_3 ۱۱۸
- شکل ۴-۲۳: نمودار بازتابندگی (R) و ضریب جذب (α) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای الف)
 الف) MAPbI_3 ، ب) MAPbBr_3 و ج) MAPbCl_3 ۱۱۹
- شکل ۴-۲۴: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی
 تک لایه الف) ب) و چندلایه ج) د) MAPbI_3 ۱۲۱
- شکل ۴-۲۵: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی
 تک لایه الف) ب) و چندلایه ج) د) MAPbBr_3 ۱۲۲
- شکل ۴-۲۶: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی
 تک لایه الف) ب) و چندلایه ج) د) MAPbCl_3 ۱۲۴
- شکل ۴-۲۷: قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ساختارهای $(\text{IC}_6)_2[\text{PbI}_4]$ و $(\text{IC}_6)_2[\text{PbI}_4].2\text{I}_2$ برای
 راستاهای الف) موازی و ب) عمودی [۱۱۹] ۱۲۶
- شکل ۴-۲۸: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه الف) ب) و
 چندلایه ج) د) MAPbI_3 ۱۲۹
- شکل ۴-۲۹: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه الف) ب) و
 چندلایه ج) د) MAPbBr_3 ۱۲۱
- شکل ۴-۳۰: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه الف) ب) و
 چندلایه ج) د) MAPbCl_3 ۱۳۳
- شکل ۴-۳۱: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه الف) ب) و چندلایه
 ج) د) MAPbI_3 ۱۳۷

شکل ۴-۳۲: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه

(ج، د) MAPbBr_3 ۱۳۷

شکل ۴-۳۳: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه

(ج، د) MAPbCl_3 ۱۳۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: پارامتر شبکه و گاف نواری محاسبه شده برای سه فاز $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I, Br, Cl}$) و مقایسه آنها با نتایج تجربی. چون مولکول CH_3NH_3 تقارن مرکزی ندارد، برای فاز α پارامتر شبکه ی محاسبه شده برای شبه مکعب بصورت $a=V^{1/3}$ و همچنین برای فاز β , $a=1/2(a+b)$ تعریف شده است [۴۲]..... ۲۲
- جدول ۲-۲: مقادیر تجربی و نظری پارامتر شبکه و طول پیوند های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. X- [46], DFT¹ [48]⁵, X-ray³[39], Neutron⁴ [47], ray² [38]..... ۲۳
- جدول ۳-۲: مقادیر محاسبه شده ی مدول حجمی، برشی و یانگ، ضریب پوآلسون، ضریب B/G، سرعت صوت و دمای دبای پروسکایت های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$ ($B=\text{Sn, Pb; X}=\text{Br, I}$) [۴۹]..... ۲۵
- جدول ۴-۲: مقادیر نظری و تجربی بدست آمده سختی پروسکایت های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I, Br, Cl}$) [۵۰]..... ۲۶
- جدول ۵-۲: مقادیر محاسبه شده ی جرم موثر حامل ها. مقادیر * مربوط به مرجع شماره [۵۸] می باشد..... ۳۱
- جدول ۶-۲: جرم موثر حامل های محاسبه شده با در نظر گرفتن برهمکنش SOC و بدون در نظر گرفتن این برهمکنش برای حفره ها (m_h) و الکترون ها (m_e) به کمک برازش سهموی در راستاهای $\Gamma \rightarrow Z(0.5,0.5,0)$ و $\Gamma(0,0,0) \rightarrow R(0,0,0.5)$ [۵۹]..... ۳۳
- جدول ۱-۴: بردارهای شبکه ی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) محاسبه شده در فاز مکعبی و نتایج دیگران..... ۶۸
- جدول ۲-۴: طول بردارهای شبکه ها (Å) و زوایای بین بردارهای ساختارهای لایه ای و تک لایه ی پروسکایتی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$)..... ۷۱
- جدول ۳-۴: ضرایب الاستیک مرتبه دوم ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) (واحد تمامی

عددها گیگاپاسکال هستند). ۷۷.....

جدول ۴-۴: مدول های یانگ، حجمی، برشی، ضریب پوآسون، و ثابت شکل پذیری فاز مکعبی

ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)..... ۷۹.....

جدول ۵-۴: سرعت صوت طولی، عرضی، سرعت صوت میانگین و دمای دبای محاسبه شده برای

ساختارهای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)..... ۸۲.....

جدول ۶-۴: مقادیر تنش بیشینه و کرنش بیشینه محاسبه شده از نمودار PK2 ساختارهای کپه ای

$MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)..... ۸۶.....

جدول ۷-۴: جدول ماتریس تغییرات D2-D22 مطابق ماتریس های تغییرات نرم افزار الاستیک برای

محاسبه ی ۲۱ ثابت الاستیک مرتبه ی دوم ساختارهای سه میلی [۸۷]..... ۸۹.....

جدول ۸-۴: جدول ضرایب مرتبه دوم ساختارهای لایه ای و تک لایه ی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$).....

تمامی واحد ها گیگاپاسکال می باشند..... ۹۲.....

جدول ۹-۴: مدول های یانگ، حجمی، برشی (واحد گیگاپاسکال)، ضریب پوآسون، و ثابت شکل پذیری

ساختارهای دو بعدی لایه ای و تک لایه ی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)..... ۹۳.....

جدول ۱۰-۴: بیشینه و کمینه مدول یانگ، تراکم پذیری خطی، مدول برشی (واحد گیگاپاسکال) و

ضریب پوآسون ساختارهای دو بعدی لایه ای و تک لایه ی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)..... ۹۵.....

جدول ۱۱-۴: مقادیر گاف نواری محاسبه شده با تقریب PBEsol و SOC و نتایج تجربی گزارش شده ی

پیشین..... ۱۰۶.....

جدول ۱۲-۴: مقادیر گاف نواری و ثابت دی الکتریک استاتیک محاسبه شده برای ساختارهای چند لایه

و تک لایه $MAPbX_3$ ۱۲۵.....

جدول ۱۳-۴: بیشینه ی ضریب شکست (n) و انرژی مربوط به بیشینه ی ضریب شکست و ضریب

خاموشی (k)..... ۱۳۴

جدول ۴-۱۴: مقادیر ضریب شکست استاتیک راستاهای موازی و عمود بر سطح ساختارهای چندلایه و

تک لایه ی MAPbX_3 ۱۳۴

جدول ۴-۱۵: انرژی لبه جذب اپتیکی برای راستاهای موازی و عمود بر سطح ساختارهای تک لایه و

چندلایه ی MAPbX_3 ۱۴۱

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

استفاده از سلول های خورشیدی به عنوان منبع تامین انرژی خانگی و تجاری به طور روز افزونی مورد توجه قرار گرفته است. هزینه ی کلی استفاده از سلول های خورشیدی شامل دو بخش، بهره برداری از "ماژول خورشیدی" و هزینه ی "نصب و راه اندازی" آن است [۱]. قیمت ماژول خورشیدی شدیداً به بازده ی توان تبدیلی (PCE) سیستم وابسته است. بازده ی توان تبدیلی با نسبت میزان نوری که سلول خورشیدی به الکتریسیته تبدیل می کند تعیین می شود. هزینه ی ماژول بر اساس نسبت هزینه ی ساخت هر واحد سطح از قطعه به بازده ی توان تبدیلی و متوسط تولید شدت تابش خورشیدی در میانه یک روز کاملاً آفتابی و بدون ابر (معمولاً 1000 W.m^{-2}) تعیین می شود. به غیر از ماژول خورشیدی، هزینه ی نصب و راه اندازی و هزینه ی تمامی عناصر دیگر (سیم کشی ها، پشتیبانی، سوئیچ ها و مبدل ها) که در یک سیستم فوتولتائی لازم است را نیز می بایست در نظر گرفت، این هزینه برابر با خود ماژول خورشیدی است. هزینه ی کل نسبت به بیشینه توان یک سیستم فوتولتائی ($\$/\text{Wp}$) طبیعتاً دو برابر قیمت خود ماژول خورشیدی خواهد بود و نسبت معکوس با بازده ی توان تبدیلی دارد. در نهایت، برای محاسبه ی قیمت نهایی هر کیلووات ساعت فاکتورهای دیگری نیز وجود دارند که می بایست به حساب آورده شوند: پوشش ابر، موقعیت خورشید در آسمان که در طول روز تغییر مکان می دهد، چرخه ی روزانه، استهلاک ماژول فوتولتائی و هزینه ی تعمیر و نگهداری.

بر اساس تحلیل های شاکلی-کوئیزر^۲، PCE قطعات فوتولتائی با ترکیبات جاذب فعلی فراتر از ۳۳,۳٪ نخواهند رفت [۲]. نخستین سلول خورشیدی مبتنی بر سیلیکون که در سال ۱۹۴۱ توسط راسل^۳

^۱Power conversion efficiency (PCE)

^۲Shockley-Queisser

^۳Russell Ohl

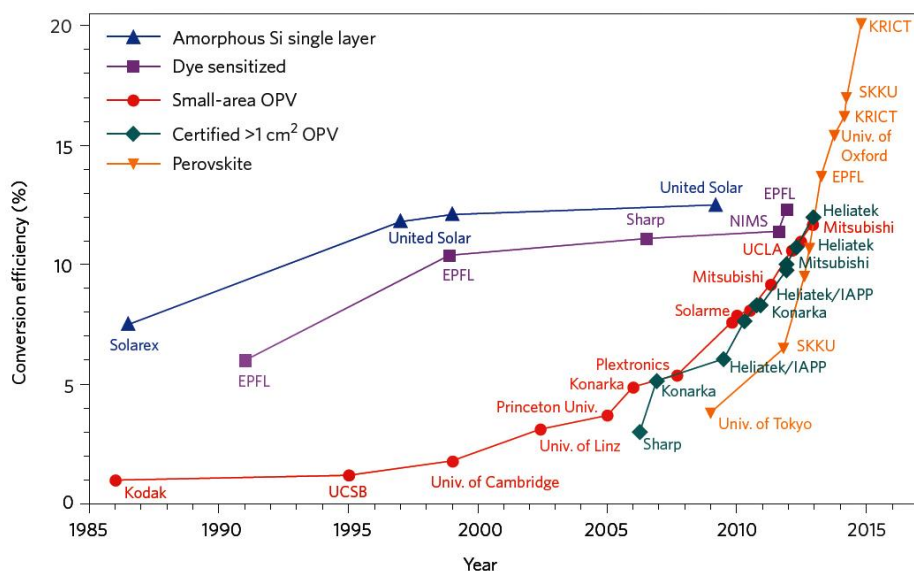
ساخته شد، PCE کمتر از ۱٪ داشت [۳]. از آن به بعد، با توجه به پیشرفت‌های انجام شده در زمینه ی تولید مواد باکیفیت بالاتر و معماری قطعات، مقادیر PCE به مرز محدودیت شالکی-کوئیزر رسیده است. رکورد های ثبت شده ی آزمایشگاهی بازده سلول های خورشیدی بر پایه سیلیکون حدود ۶/۲۵٪ و بر پایه گالیم-آرسناید حدود ۸/۲۸٪ می باشند [۴]. تکنولوژی های فوتوولتائی جدید، نه تنها می بایست هزینه ی ساخت ماژول خورشیدی را کاهش بدهند بلکه همچنین باید به PCE فراتر از ۳۳٪ نیز دست یابند.

۱-۲- پروسکایت های آلی-معدنی، نسل جدید سلول های خورشیدی

۱-۲-۱- تب پروسکایت

افزایش سریع بازده سلول های خورشیدی مبتنی بر ترکیبات پروسکایتی آلی-معدنی، توجهات زیادی را به سوی این ترکیبات معطوف کرده است. قطعات فوتوولتائی بر پایه ی جاذب های هیبریدی پروسکایتی آلی-معدنی مانند ترکیبات متیل آمونیوم سرب-هالوژنیزه ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند. سه دلیل عمده این اتفاق عبارتند از: الف) تولید این مواد گران نیست، ب) فرآیند تولید آنها نسبتا ساده است و ج) قطعه ی تولید شده دارای بازده (PCE) نسبتا بالایی است.

سرعت بهبود بازده این ترکیبات در چند سال اخیر سریعتر از تمامی مواد فوتوولتائی دیگر بوده است [۵]. همانگونه که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، بازده این مواد همچنان بهتر از سایر مواد کم هزینه ی دیگر مانند سیلیکون بی شکل، سلول های حساس به رنگ و سلول های خورشیدی آلی می باشد.



شکل ۱-۱: توسعه ی بازده چندین تکنولوژی فوتوولتائی مبتنی بر لایه های نازک. پروسکایت ها سریعترین رشد را در تاریخ تکنولوژی های فوتوولتائی داشته اند [۵].

بیش از یک قرن است که ساختار بلوری پروسکایت های هیبریدی شناخته شده است. خواص اپتیکی و الکتریکی این مواد آنها را برای کاربرد در ترانزیستورهای اثر میدان، منابع تولید و انتشار نور و لیزرها، جذاب کرده است [۶]. با این وجود، در حال حاضر، بیشتر توجه محققین بر کاربردهای فوتوولتائیک این مواد معطوف شده است.

پروسکایت های هالیدی آلی-معدنی برای نخستین بار در سال ۲۰۰۹ به عنوان تقویت کننده ی حساسیت سلول های خورشیدی حساس به رنگ مورد استفاده قرار گرفت که با بهره گیری از پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، فقط ۳/۸٪ بازده داشت. در سال ۲۰۱۱ بازده تبدیل ۶/۵٪ بر پایه ی این ترکیب گزارش شد که مانند نقاط کوانتومی یدار (PbI_3/PbI) به عنوان ترکیبات کاهنده در سلول های خورشیدی بلور مایع مورد استفاده قرار گرفتند. موفقیت واقعی در سال ۲۰۱۲ با استفاده از ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به عنوان حساس کننده در لایه ی نازک سلول خورشیدی مزوسکوپی حالت جامد با بازدهی ۹/۷٪ بدست آمد [۷]. تقریباً در همان زمان، ساخت سلول خورشیدی هیبریدی مبتنی بر پروسکایت آلی-معدنی مزو متخلخل

گزارش شد که PCE در حدود ۱۰/۹٪ داشت [۸]. از زمان انتشار این دو مقاله امیدها برای ساخت سلول های خورشیدی ارزان و با عملکرد بالا با استفاده از مواد پروسکایتی افزایش یافت. در بازه ی زمانی بسیار کوتاهی خبرهای هیجان انگیز و تحولات مختلفی در زمینه ی سلول های خورشیدی مبتنی بر پروسکایت به گوش رسیدند. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۳ به کمک روش جدید لایه نشانی سلول های خورشیدی حالت جامد متخلخل، به طرز خارق العاده ای بازده این سلول ها به ۱۵/۰٪ افزایش یافت [۹] و یا در یک سلول خورشیدی با ساختار ناهمگون^۱ پروسکایتی به کمک لایه نشانی به روش تبخیر همزمان دو منبع، مقدار PCE به ۱۵/۴٪ رسید [۱۰]. در سال ۲۰۱۴ ترکیبی از این ویژگی ها، ساختار مزوسکوپی^۲ و صفحه ای، منجر به لایه ی پروسکایتی یکنواخت و متراکم شد که بطرز چشمگیری کارایی سلول را افزایش داده و به ۱۶/۲٪ رساند [۱۱]. در ادامه ی این روند، محققین با به کنترل در آوردن شکل گیری لایه ی پروسکایتی و انتخاب دقیق مواد مورد استفاده، ساخت سلول خورشیدی با بازده ۱۹/۳٪ را ممکن ساختند [۱۲]. در سال ۲۰۱۵، با جایگزینی متیل آمونیوم با نمونه های مشابه فرمامیدینیم^۳ در طی یک فرآیند جابجایی مولکولی، بازده ی قطعی ای در حدود ۲۰/۱٪ گزارش شده است [۱۳، ۱۴].

گرتزل^۴ و همکارانش از دانشگاه ای پی اف ال (EPFL)، لوزان-سوئیس، موفق به ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی ای شدند که هم پایداری خوبی از خود نشان داده و هم بازده نسبتا بالایی (حدود ۱۳٪) داشته است [۱۵]. این سلول لایه ی استاندارد آلی انتقال دهنده ی حفره را در بر نداشت و از اتصالهای فلزی تبخیری بهره نمی برد، در عوض شامل یک لایه ی متخلخل اکسید زیرکونیوم^۵ و یک الکتروود کربنی بود. مساحت کوچکی از این سلول خورشیدی منحصر به فرد در فضای آزاد زیر نور خورشید

^۱Heterojunction solar cell

^۲Mesoscope structure

^۳Formamidinium

^۴M. Grätzel

^۵Porous zirconium oxide

تابستان، به مدت یک هفته مورد آزمایش قرار گرفت. پارامترهای خروجی نسبت به زمان به دلیل تغییرات شدت نور، تغییرات اندکی را نشان میدادند. این قطعه از دو آزمون در فضای بسته نیز موفق بیرون آمد. نخست این سلول در دمای 85°C در یک فضای تاریک به مدت ۹۰ روز جهت ارزیابی واکنش سلول به نتش های حرارتی قرار داده شد. در این حالت، ۱۰٪ از کارایی اولیه سلول از دست رفت. با فرض فروپاشی خطی در مدت ۱۸۰ روز ۲۰٪ از کارایی این سلول از بین می رود. برای گذراندن آزمون میرایی دمایی، بر اساس استاندارد کمیسیون بین المللی الکتروشمیایی^۱ (دمای 85°C و رطوبت نسبی ۸۵٪)، ماژول فوتوولتائی نباید بیش از ۱۰٪ از کارایی خود را به ازای ۱۰۰۰ ساعت کار (کمی بیش از ۴۰ روز) از دست بدهد، به همین دلیل سلول پروسکایتی ساخت گروه گرتزل، تحت این آزمون قرار گرفت. این گروه آزمایشی را نیز تحت تابش نور در دمای 45°C به مدت ۴۴ روز در اتمسفر آرگون طراحی کردند که در این وضعیت سلول پایداری قابل ملاحظه ای از خود نشان داد. این نتایج گویای این واقعیت است که پروسکایت ها نیز می توانند در برابر حرارت بالا مقاومت کرده و در مقابل نور طبیعی پایدار بمانند. نتایج گروه گرتزل را می توان به عنوان گام بسیار مهمی در جهت تجاری سازی سلول های خورشیدی پروسکایتی آلی- معدنی در نظر گرفت.

در فاصله ی زمانی بسیار کوتاهی پس از این یافته ها، گروه پروفیسور گرتزل با انتشار مقاله ای جدید در مجله نیچر^۲[۱۶]، گام مهمی را در راستای بهبود پایداری اینگونه سلول های خورشیدی برداشتند. آنها دریافتند که با استفاده از ترکیب اسید فسفرید آمونیوم^۳(۴-ABPACl) می توان سطح دانه های ترکیب پروسکایتی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ را طوری تصحیح کرد که با یک بار لایه نشانی به روش سل ژل چرخشی^۴،

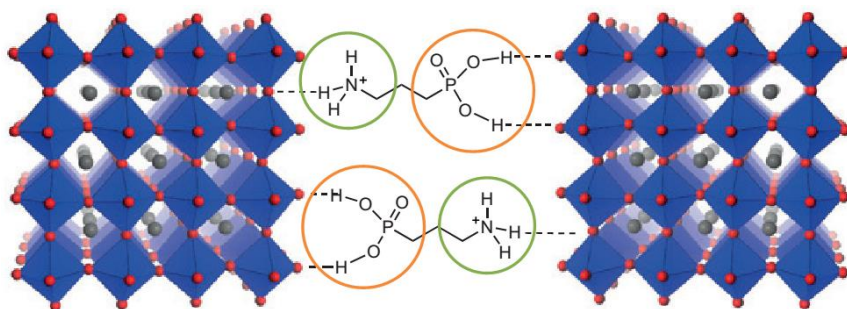
^۱International Electrotechnical Commission (IEC)

^۲Butylphosphonic acid 4-ammonium chloride

^۳Bifunctional phosphonic acid-ammonium

^۴Spin-Coating

منجر به بازدهی و پایداری بیشتر این سلول های خور شیدی گردد. مشخصه یابی ساختار این ترکیب با استفاده از پراش پرتو X و اندازه گیری پاشندگی انرژی اشعه X (EDX)^۱ و تصاویر میکرو سکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM)^۲ نشان داد که ۴-ABPACl مانند پل ارتباطی ای میان دانه های مجاور ساختار پروسکایتی عمل میکند (شکل ۱-۲). کانال $\text{PO}(\text{OH})_2$ و -NH_3^+ به کمک پیوند هیدروژنی به یونهای سد سطح پروسکایت متصل می شود.



شکل ۱-۲: نمایی از پل ارتباطی ۴-ABPACl میان دانه های پروسکایت [۱۶].

حضور این ماده ی افزودنی دو اثر را به همراه داشته است: رشد بلور پروسکایت را در میان داربسته های مزومتخلخل TiO_2 آسانتر کرده و همچنین یک پوشش یکنواخت را بر روی لایه های پروسکایتی ایجاد می کند که این منجر به یک سطح یکنواخت می گردد. این پروسکایت های لایه نشانی شده ی جدید با ترکیب ۴-ABPACl، توان تحمل دمایی تا 85°C برای ۳۵۰ ساعت در تاریکی را از خود نشان دادند. بررسی مقدماتی این سلول های خور شیدی پروسکایتی تحت تابش مداوم 10 mW.cm^{-2} در یک شبیه ساز نور خور شید، در دمای 45°C به مدت یک هفته، نشان داد که حدود ۹۰٪ از عملکرد آنها همچنان باقی مانده است. این در حالی است که نمونه های بدون ۴-ABPACl تنها ۷۰٪ از عملکرد خود

^۱Energy Dispersive X-ray (EDX)

^۲Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)

را تحت شرایط مشابه حفظ کردند. همچنین آزمایش در رطوبت ۵۵٪ در یک محیط بسته، برای سلول های خورشیدی آلاینش یافته با ABPACI-۴ نتایج بسیار مثبتی را نیز با خود به همراه داشته است.

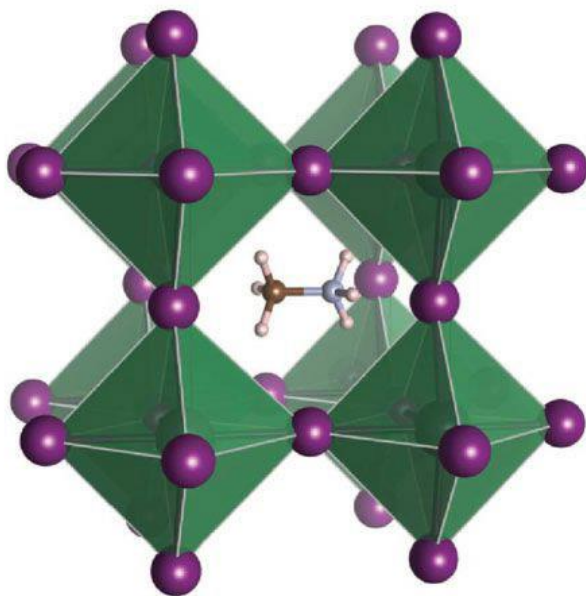
ویژگی های ذاتی پروسکایت ها مانند طیف جذب وسیع، جدایی بار سریع، طول نفوذ طولانی برای الکترون ها و حفره ها و نیمه عمر طولانی بارهای جدا شده، آنها را به موادی فوق العاده جذاب برای ساخت سلول های خورشیدی حالت جامد تبدیل کرده است. عملکرد استثنایی مواد ترکیبی پروسکایتی، در ساخت سلول های خورشیدی ارزان و با بازده توان تبدیلی قابل مقایسه با نمونه های سیلیکونی، آنها را به عنوان منابع جدید انرژی های تجدید پذیر مطرح کرده است.

۱-۲-۲- پروسکایت ها تحت تابش نور خورشید

گزارشات اخیر طول نفوذ بیش از $1 \mu\text{m}$ را برای الکترون-حفره در پروسکایت های ترکیبی هالوژن دار آلی-معدنی نشان داده اند. این مشاهدات انتظارات را در زمینه ی ساخت سلول های خورشیدی ارزان و کارآمد بالا برده است [۱۷].

موادی که فرمول شیمیایی آنها ABX_3 و ساختار مکعبی دارند به عنوان مواد پروسکایت شناخته می شوند و این نام پس از کشف ترکیب CaTiO_3 مورد استفاده قرار گرفت [۱۸]. در این فرمول شیمیایی جایگاه های A و B می توانند کاتیون های غیر آلی با ظرفیت و شعاع یونی متفاوت باشند. به روش دیگر، گونه های آلی مناسب می توانند جایگزین کاتیون A شده و مواد ترکیبی آلی-غیرآلی را تولید کنند [۱۹] (شکل ۱-۳).

^۱Diffusion length

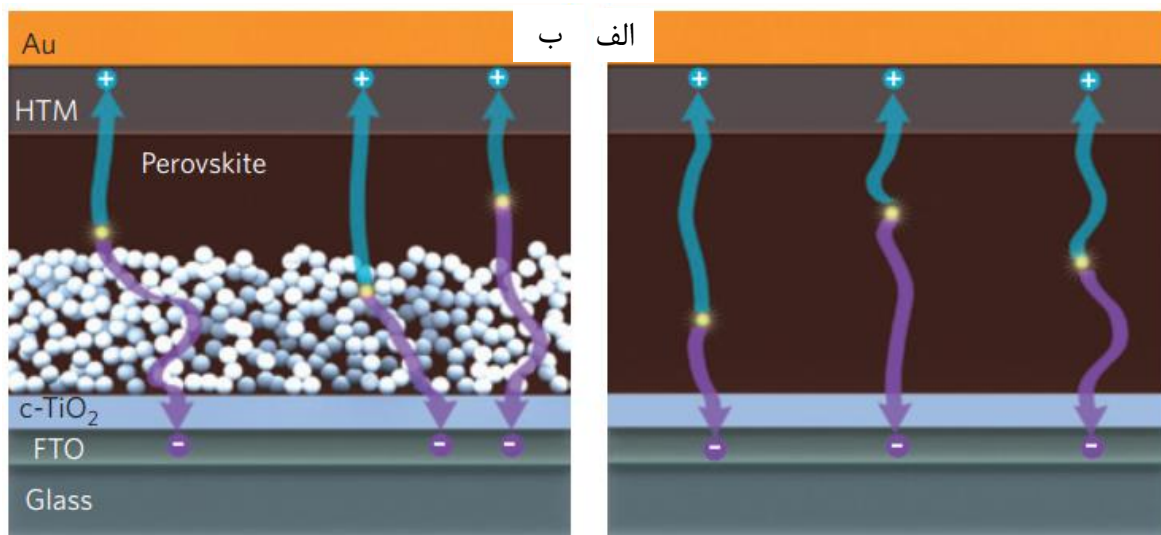


شکل ۱-۳: ساختار بلوری امکانپذیر پروسکایت های هالوژن دار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

خواص فیزیکی جالب توجهی مانند مقاومت مغناطیسی، فروالکتریسیته^۱ و ابرسانایی^۲ در پروسکایت ها در طی یک قرن گذشته کشف شده است [۱۹، ۲۰]. به تازگی، پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی (بویژه $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ که $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) در نتیجه ی عملکرد بالایشان در تبدیل نور خورشید به الکتریسیته، با PCE گزارش شده ای فراتر از ۲۰٪ در سال ۲۰۱۵ [۱۳، ۱۴]، مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند. این نتایج چشمگیرتر خواهند بود اگر بدانیم که نخستین سلول خورشیدی پروسکایتی در سال ۲۰۰۹ با PCE اندکی در حدود ۳/۸٪ گزارش شده بود [۲۱]. این نمونه ی اولیه بر پایه ی معماری قدیمی سلولهای خورشیدی حساس به رنگ ساخته شده بود که در آن ترکیبات آلی-معدنی بر روی لایه مزومتخلخل TiO_2 قرار داده شده (شکل ۱-۴ ب) بود. کارهای اخیر نشان داده است که ساختارهای ساده تری با ایجاد یک لایه ی پروسکایتی ساندویچ شده بین یک لایه ی نازک و فشرده از

^۱Colossal magnetoresistance
^۲Ferroelectricity
^۳Superconductivity

TiO₂ و یک ترکیب آلی هدایت کننده ی حفره (شکل ۴-۱ الف) نیز می تواند نور خورشید را با بازدهی بالاتر از ۱۰٪ به الکتریسته تبدیل کند [۱۰, ۲۲].



شکل ۴-۱: معماری سلول خورشیدی پروسکایتی. الف) سلول خورشیدی پروسکایتی لایه ای. ب) سلول خورشیدی پروسکایتی بر روی مزومتخلخل TiO₂ [۲۳].

بطور قطع چنین شیئی در منحنی یادگیری در طراحی و توسعه ی پروسکایت های هیبریدی در زمینه تحقیقات فوتوولتائیک بی سابقه بوده است. با این حال کشف مکانیزم پشت این عملکرد استثنایی با چنین سرعتی رشد نکرده است. تحقیقاتی که به تازگی توسط هنری جی اسنیت^۱ و همکارانش [۲۴] و تزی سی سام^۲ و همکارانش [۲۵] بطور مستقل از یکدیگر پیرامون اندازه گیری طول نفوذ الکترون-حفره در پروسکایت های هیبریدی در نشریه ساینس^۳ منتشر شده است، مسیر کشف دینامیک برانگیختگی های اکسیتونی^۴ را در این مواد روشن تر کرده است. هر دو تیم به کمک آزمایش نورتابی^۵ موفق به اندازه گیری

^۱Henry J. Snaith

^۲Tze C. Sum

^۳Science

^۴Exciton excitation

^۵Luminescence

طول نفوذ الکترون-حفره شدند. آنها بر روی یک لایه ی نازک پروسکایتی، لایه ای از مولکول های خاموش کننده نشاندهند تا به مانند چاهی برای الکترون-حفره هایی که درون لایه ی نازک حرکت می کنند و به سطح لایه ی پروسکایتی و لایه ی خاموش کننده می رسند، عمل کنند. این نورتابی مواد مورد مطالعه بستگی به ضخامت لایه ی نازک و طول نفوذ (L_D) ذرات برانگیخته ی نوری دارد که این پارامتر را می توان به کمک مدل کردن منحنی واهلش نورتابی بر اساس معادله ی پخش یک بعدی ساده استخراج کرد. یکی از چالش برانگیزترین جنبه های این تکنیک تعیین دقیق "طول جابجایی" ذرات برانگیخته می باشد. به عبارت دیگر ضخامت لایه ی مورد بررسی می بایست دقیقاً مورد کنترل قرار گیرد تا کمترین خطا را در محاسبه ی L_D داشته باشیم. در همین رابطه، تلاش های اسنیت و همکارانش در زمینه ی بهینه سازی ضخامت لایه ی پروسکایتی [۱۰, ۲۲] که در کارهای گذشته ایشان انجام شده امکان یک برآورد قابل اعتماد از طول نفوذ الکترون-حفره را فراهم آورد. هر دو گروه، L_D حدود 100 nm را برای الکترون و حفره در ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ گزارش کردند. به علاوه، گروه اسنیت پروسکایتیهای ترکیبی از هالوژن ها ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) را نیز بررسی کردند و در این موارد، L_D فراتر از $1 \mu\text{m}$ را بدست آوردند. این عدد بزرگ، امیدها را قوت بخشید زیرا در این صورت امکان ساخت سلول های خورشیدی ای با لایه ی فعال ضخیمتری فراهم می شود. در این صورت جذب نور افزایش می یابد بدون آنکه بر روی بهره ی جمع آوری حامل های تولید شده تاثیری بگذارد. تحت این شرایط PCE بیش از ۱۵٪ امکانپذیر خواهد بود.

اما چه چیزی همچنان مطالعه ی اینگونه مواد را به این اندازه هیجان انگیز کرده در حالی که PCE آنها هنوز از نمونه های رایج فوتوولتائی دیگر مانند سلول تک بلور سیلیسیم (PCE حدود ۲۵٪) و لایه ی نازک مس-ایندیم-گالیم (PCE حدود ۲۰/۴٪) فاصله دارد؟ پاسخ در هزینه ی تولید پایین تر تکنولوژی

^۱Quenching Molecule

^۲Travelling distance

فوتوولتائی مبتنی بر پروسکایت نهفته است. در واقع، این مواد می توانند مستقیماً از حالت محلول لایه نشانی شوند، رهیافتی ارزان و تنظیم پذیر که مهمترین چالش تکنولوژی های جایگزینی مانند فوتوولتائی های آلی، سلول های خورشیدی حساس به رنگ و سلول های خورشیدی کلئیدی مبتنی بر نقاط کوانتومی می باشد. در مقابل اینگونه دستگاه ها، که در حال حاضر به نظر نمی رسد که قادر باشند بهره ی خود را به بیش از ۱۰٪ برسانند، پروسکایت ها هم فرآیند ساخت ساده تر و هم بازده توان تبدیلی بالاتری دارند، که این ویژگی ها احتمالاً به خاطر طبیعت هیبریدی آنان می باشد. در واقع، ترکیبات آلی، پروسکایت ها را حل پذیر و فرآیند خودمونتاژی آنها را تسهیل کرده و امکان لایه نشانی آنها را از حالت محلول فراهم نموده است. در همین حین، ترکیبات معدنی چهارچوب گسترده ای را به واسطه ی برهمکنش های قوی کووالانسی و یونی شکل می دهند که به احتمال زیاد عامل اصلی حفظ ساختار بلوری لایه های نشانده شده بوده و متضمن تحرک نسبتاً خوب حامل های پروسکایت ها می باشد [۱۹]. همانگونه که توسط اسنیت و همکارانش نشان داده شد، ساختارهای پروسکایتی آرایش یافته با هالوژن های مختلف منجر به طول نفوذ حامل های (یا اکسیتون) بیشتر از $1 \mu\text{m}$ شده است که این عدد نسبت به طول انتشار 10 nm گزارش شده برای سلول های خورشیدی مبتنی بر پلیمر-فلورن، قابل ملاحظه است [۲۶]. پس از این نتایج جالب توجه و مشاهده ی بهره ی بالای این گونه سلول های خورشیدی، اکنون نوبت آن است که خواص فیزیکی ای که منجر به امیدبخش بودن پروسکایت های هیبریدی برای تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته می شود را تحلیل و بررسی کرد. نکته ی دیگری که باید به آن پرداخت، همانگونه که اسنیت و همکارانش در حال بررسی آن هستند، پاسخ به این سوال است که آیا حامل هایی که در این دسته از مواد تولید می شوند اکسیتون هستند یا ذرات آزاد باردار. همچنین می توان جنبه های

^۱Organic photovoltaic

^۲Colloidal quantum dot-based solar cell

^۳Self-assembly

دیگری را نیز بررسی کرد: تحرک الکترون و حفره ها در این ساختارها چگونه است؟ ساختار شیمیایی پروسکایت های هیبریدی چگونه است و چطور بر رفتارهای تراپردی ذرات تولید شده ی نوری تاثیر می گذارد؟ نقش دقیق هر یک از اتصالات پیشنهاد شده برای اینگونه از سلولهای خورشیدی چیست؟ آیا سلول های خورشیدی پروسکایتی پایدار هستند؟ و سرانجام، آیا امکان دارد که بتوان بهره ی اپتیکی و الکتریکی بالایی از ترکیبات آلی-معدنی بدون سرب بدست آورد تا آسیبهای زیست محیطی و سمیت این تکنولوژی نوپا را در آینده کاهش داد؟ تنها یک تلاش گسترده و منظم قادر خواهد بود به این سوالات پاسخ داده و از یک عنوان هیجان انگیز به یک تکنولوژی گسترده و ارزان در زمینه ی سلول های خورشیدی منجر شود.

۲-۱- ۳- مشکلات در استفاده از پروسکایت ها

با تمامی این ویژگی ها، هنوز برخی مسائل و مشکلات حل نشده مورد مناقشه وجود دارد. در این میان، مهمترین نگرانی پیرامون دقت مقدار بازده های گزارش شده است. بطور خاص، رفتار پسماند منجر به وابستگی شدید جریان نوری به شرایط جاروب ولتاژ خروجی می شود که بویژه در برخی سلول های خورشیدی پروسکایتی گزارش شده است [۲۷]. این امر منجر به شک و تردیدهایی نسبت به اعتبار مقادیر گزارش شده ی بازدهی این سلولها گردیده که ممکن است به پدیده ی پسماند مربوط باشد. محققین این رشته می بایست توجه مضاعفی را نسبت به صحت مطالعات خود چه در زمینه ی مواد و چه در زمینه ی تکنولوژی های مورد استفاده، بخصوص در مراحل اولیه، مبذول دارند. خطرات مربوطه به عدم کاربرد دقیق تجهیزات و روش های توصیه شده، بارها مورد بحث قرار گرفته و دستورالعمل های شفافی برای جلوگیری از اشتباهات رایج در ارزیابی بهره ی تبدیل نور در تکنولوژی های فوتوولتائی وضع گردیده است [۲۸-۳۰].

^۱Hysteretic

^۲Photocurrent

رفتارهای غیرمعمولی که ممکن است منجر به تخمین‌های نادرست عملکرد دستگاه شود، می‌بایست بطور مفصل مورد بحث قرار گیرد و دستورالعمل‌های مشخصه‌یابی بر این اساس بروز شوند.

با تمام اینها، بازده تنها عامل تعیین‌کننده برای مناسب بودن یک قطعه برای کاربردهای واقعی نیست. پایداری عملیاتی^۱ و مدت زمانی که طول میکشد تا قطعه مستهلک شود، نیز می‌بایست مورد توجه قرار بگیرند. تا کنون، پایداری عملیاتی رضایتبخشی برای پروسکایتها گزارش نشده است. متأسفانه، پایداری دمایی پایین مواد پروسکایتی پایه ی این نوع از سلول‌های خورشیدی، که در حدود دمای 70°C می‌باشد، نشان میدهد که بحث پایداری این قطعات چالش بزرگی برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی خواهد بود [۳۱]. بنابراین پایداری عملیاتی و طول عمر قطعات خورشیدی ساخته شده به کمک این مواد و مقاومت آنها در برابر رطوبت از دیگر مواردیست که می‌بایست جهت کاربرد‌های گسترده ی صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

ژیائو^۲ و همکارانش به تازگی گزارش داده اند که پروسکایت‌ها شدیداً نسبت به میدان الکتریکی واکنش نشان می‌دهند [۳۲]. زمانی که میدان الکتریکی شدیدی به سلول‌های خورشیدی پروسکایتی اعمال شود، سلول به طور کامل قطبیده شده و قطبیدگی آن کاملاً عوض می‌شود. در نتیجه در ماژول‌ها که تعداد زیادی سلول بصورت سری به یکدیگر متصل شده اند، اختلاف پتانسیل بزرگی پدید می‌آید. به تازگی، چنین اثری در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی (بلوری) منجر به مشکلات جدی ای شده است، آن هم در تکنولوژی ای که باور عمومی بر خدشه ناپذیر بودن آن بوده است. بنابراین، آزمایش‌های دقیق بیشتری برای ارزیابی پایداری سلول‌های پروسکایتی در کاربردها و وضعیت‌های واقعی نیاز است.

^۱Operational stability

^۲Xiao

در نهایت یک موضوع بحث برانگیز دیگر در موفقیت تکنولوژی پروسکایتی باقی می ماند و آن پذیرش ماده سمی سرب است. در حالی که مقدار سرب بکار رفته بسیار اندک است (بسیار کمتر از یک گرم بر متر مربع) آیا یک تکنولوژی "سبز" حاوی سرب در شرایطی که استفاده از سرب در کاربردهای الکترونیکی ممنوع شده است، قابل پذیرش است؟ جایگزینی سرب بسیار چالش برانگیز خواهد بود. بازدهی بدست آمده از جایگزین های دیگر سرب مانند قلع کمتر از ۱۰٪ بوده است. و این موضوع مانع بزرگی بر سر راه توسعه ی سلول های خورشیدی مبتنی بر پروسکایت خواهد بود.

فصل دوم

مروری بر کارهای پیشین

۲-۱- مقدمه

مطالعات نظری و تجربی گام به گام به همراه هم پیش نرفته اند. ساختار الکترونی پروسکایت‌های هیبریدی پیش از آنکه نخستین سلول خورشیدی بصورت تجربی ساخته و گزارش شود با روش های نظری مانند نظریه تابعی چگالی^۱ (DFT) محاسبه شده است. تا بحال تقریب های مختلفی برای حل تابع تبادل-همبستگی^۲ در روش DFT به کار گرفته شده که نتایج متفاوتی داشته اند. به عنوان نمونه چانگ و همکارانش [۳۳] به کمک تقریب چگالی جایگزیده^۳ (LDA) به مطالعه ی فاز مکعبی ترکیبات $CsPbX_3$ و $CH_3NH_3PbX_3$ ($X=I, Br, Cl$) پرداختند. آنها در محاسباتشان دریافتند که جرم موثر حفره ها سبکتر از جرم موثر الکترون بوده اما به مانند سایر نیمه هادی ها ۱۰ برابر نیست. بورلی و همکارانش [۳۴] با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته^۴ (GGA) در مطالعه ی پروسکایت های آلی-معدنی مبتنی بر قلع پی بردند که پایداری این پروسکایت ها به شدت وابسته به یون کاتیون موجود در آن هاست. به تازگی با رشد تحقیقات تجربی در زمینه ی این نوع پروسکایت ها، مطالعات نظری بر روی ساختار الکترونی آنها نیز گسترش یافته است. تقریب های مختلف با تغییر در تابع تبادل-همبستگی مانند LDA، GGA، توابع هیبریدی^۵ مانند HSE^۶ و روش های شبه ذره ای (GW)، همچنین متغیر های دیگری مانند جفت شدگی اسپین-مدار^۷ (SOC) و برهمکنش های واندروالس^۸ مورد بررسی قرار گرفته اند.

^۱Density Functional Theory

^۲Exchange-Correlation Function

^۳Local Density Approximation

^۴Generalized Gradient Approximation

^۵Hybrid functional

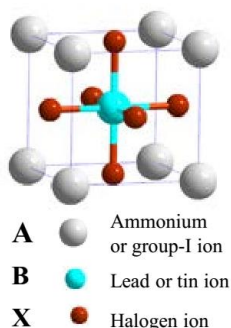
^۶Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)

^۷Spin-orbit-coupling

^۸Van Der Waals

۲-۲- محاسبات ساختاری انجام شده بر روی پروسکایتها

پرو سکایتها، با فرمول شیمیایی ABX_3 (شکل ۱-۲)، بطور معمول سلول واحدی شامل ۵ اتم در یک ساختار مکعبی دارند (فاز α)، که در آنها کاتیون B، ۶ همسایه ی اول و آنیون X و کاتیون A هر کدام ۱۲ همسایه اول دارند [۳۵].



شکل ۱-۲: سلول واحد پروسکایت ABX_3 [۳۶].

در وضعیت ایده آل، این ساختار برای آنکه حداکثر تقارن مکعبی را حفظ کند، شعاع یون های A، B و X باید طوری باشند که ضریب تلورانس^۱ تقریباً برابر یک شود:

$$t = (R_A + R_X) / [(\sqrt{2})(R_A + R_X)] \quad (1-2)$$

که در این رابطه R_A ، R_B و R_X به ترتیب شعاع یون های متناظر ساختار ABX_3 هستند. انحراف از مقدار ۱ باعث می شود ساختار مکعبی واپیچیده^۲ شده و بلور تقارن کمتری خواهد داشت. باید توجه داشت، برای آنکه $t \approx 1$ باشد یون A می بایست بسیار بزرگتر از یون B باشد. در پروسکایت های هالوژنی، جایگاه B معمولاً با اتم های بزرگ Sn یا Pb اشغال شده و بنابر این اتم A می بایست بسیار بزرگتر باشد. Cs تقریباً بزرگترین اتم گروه I جدول تناوبی عناصر می باشد. اما با این حال Cs به اندازه ی کافی برای

^۱Tolerance factor

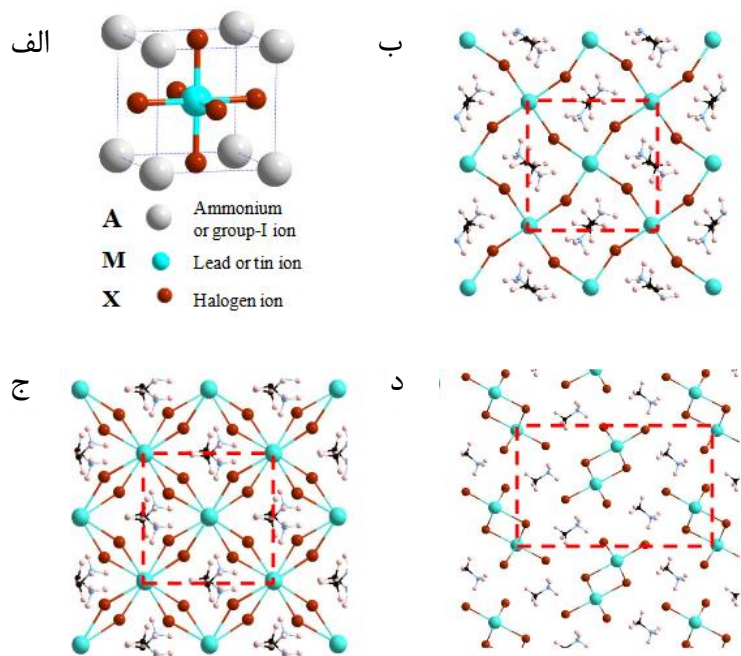
^۲Distorted

حفظ پایداری ساختار مکعبی پروسکایت بزرگ نیست، بنابراین می بایست توسط یک مولکول بزرگ جایگزین شود. شاید دلیل آنکه ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ پایدارتر بوده و عملکرد بهتری نسبت به CsPbI_3 دارد همین باشد.

در دماهای محدود اگر $0.8 < t < 1$ باشد ساختار مکعبی همچنان وجود خواهد داشت [۳۷]. کمترین مقدار t منجر به ساختار چهارگوش^۱ با کمترین تقارن (فاز β) و یا لوزی رخ^۲ (فاز γ) می گردد، در حالی که مقدار بزرگ t ($t > 1$) پایداری شبکه ی سه بعدی B-X را برهم زده و منجر به یک ساختار دوبعدی و لایه ای می شود. لازم به یادآوری است که در محاسبات DFT در دمای صفر، فاز γ همیشه پایدارترین فاز بوده و فاز α ناپایدار می باشد، چرا که نمی تواند شرط $t=1$ را برآورده کند. با این وجود، در دمای محیط اغلب انتقال از یک فاز به فاز دیگر اتفاق می افتد [۳۸, ۳۹]. در حقیقت، مدهای فونونی آکوستیک عرضی به راحتی آنیون X را از وسط فاصله ی اتمهای B-B فاز مکعبی جابجا می کنند. به خاطر شعاع یونی متفاوت و استحکام متفاوت ساختارها، دمای گذار پروسکایت های مختلف با یکدیگر فرق می کنند. برای پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ گذار فاز α به β به γ ، به ترتیب در دماهای K ۳۳۰ و K ۱۶۰ رخ میدهد [۴۰]. برای برخی پروسکایت ها مانند $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}$ ، FAPbI_3 ، CsPbI_3 و CsSnI_3 یک فاز δ غیرپروسکایتی نیز یافت شده است [۳۸, ۳۹]. بر خلاف فاز β و γ ، فاز δ نمی تواند از فاز α بر اثر واپیچش زاویه ی B-X- B پدید بیاید، بلکه در عوض با شکسته شدن پیوند B-X بوجود می آید.

^۱Tetragonal

^۲Orthorhombic



شکل ۲-۲: ساختار پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (الف) فاز α ، (ب) فاز β ، (ج) فاز γ ، (د) فاز δ [۴۱].

ساختار اتمی پروسکایت های آلی-معدنی پیچیده تر از پروسکایت های معدنی هستند. مولکول آلی، با تقارن غیر مرکزی، می تواند آرایش و جهتگیری های گوناگونی را به خود بگیرد (شکل ۲-۲). برای ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در فاز α مولکول CH_3NH_3 در دماهای بالا آرایش تصادفی داشته و در نهایت بلور تقارن O_h به خود می گیرد. در دماهای معمولی (فاز β) آزادی مولکول CH_3NH_3 کاهش یافته ولی هنوز جهتگیری فضایی متنوعی دارد. در دماهای پایین (فاز γ) مولکول CH_3NH_3 در جای خود ثابت بوده و جهتگیری های منظمی خواهند داشت [۳۸].

بی نظمی جهتگیری مولکولها در فاز α و β را نمی توان در یک سلول واحد محدود مدل سازی کرد. برای فاز α با مقایسه ی انرژی های ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در شرایطی که پیوند C-N در راستاهای [۰۰۱]، [۱۱۰] و [۱۱۱] جهتگیری کرده اند، کمترین انرژی و پایدارترین حالت قرار گیری پیوند C-N در راستای [۱۱۱] بدست آمده است. اما مطالعات محدودی نیز به پایدارتر بودن راستای [۰۰۱] اشاره کرده اند، البته تفاوت چندانی وجود نداشته است. لازم به ذکر است که ساختار نواری و الکترونی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ به

جهتگیری CH_3NH_3 بستگی چشمگیری ندارد. نتایج محاسباتی و تجربی پارامتر شبکه ی فازهای α ، β ، γ و δ در جدول ۱-۲ گزارش شده است [۳۵].

جدول ۱-۲: پارامتر شبکه و گاف نواری محاسبه شده برای سه فاز $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) و مقایسه آنها با نتایج تجربی. چون مولکول CH_3NH_3 تقارن مرکزی ندارد، برای فاز α پارامتر شبکه ی محاسبه شده برای شبه مکعب بصورت $a=V^{1/3}$ و همچنین برای فاز β ، $a=1/2(a+b)$ تعریف شده است [۴۲].

Phase	Symmetry	Lattice constant (Å)		Band gap (eV)			
		PBE	Exp	PBE	PBE + SOC	HSE + SOC	Exp
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$							
α	$Pm\bar{3}m$	$a = 6.39$	$a = 6.31, 6.28$	1.53	0.46	1.14	
β	$I4/mcm$	$a = 8.80, c = 12.99$	$a = 8.85, 8.88, c = 12.64, 12.67$	1.57	0.77	1.60	1.52, 1.5
γ	$Pbnm$	$a = 8.84, b = 8.77, c = 12.97$	$a = 8.84, b = 8.56, c = 12.58,$	1.46	0.59	1.43	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$							
α	$Pm\bar{3}m$	$a = 6.04$	$a = 5.94, a = 5.95$	1.93	0.89	1.92	2.23, 2.32, 2.29, 2.35
β	$I4/mcm$	$a = 8.28, c = 12.25$		1.98	1.13	2.11	
γ	$Pbnm$	$a = 8.32, b = 8.29, c = 12.15$		1.81	0.91	1.86	
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$							
α	$Pm\bar{3}m$	$a = 5.78$	$a = 5.70$	2.40	1.33	2.57	3.11
β	$I4/mcm$	$a = 7.93, c = 11.71$		2.47	1.57	2.77	
γ	$Pbnm$	$a = 7.94, b = 7.95, c = 11.66$		2.27	1.31	2.47	

گزارش هایی که منتشر شده نشان می دهند که تقریب LDA پارامتر شبکه را کمتر از مقدار واقعی و تقریب GGA بیشتر از مقدار واقعی محاسبه می کنند. با این حال محققین، برای ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، برآورد بیشتر پارامتر شبکه های محاسبه شده به روش GGA-(PBE)، را به برهمکنش های واندروالسی نادیده گرفته شده مابین CH_3NH_3 و شبکه ی [Pb-I] نسبت داده اند [۴۳]. زمانی که برهمکنش دافعه ای وارد محاسبات می شود پارامترهای شبکه محاسبه شده با نتایج تجربی توافق خوبی خواهند داشت

[۴۳-۴۵]. بر همین اساس برهمکنش های واندروالس در پروسکایت های هیبرید هالیدی به نظر بسیار

مهم می آیند. البته باید اشاره کرد که اهمیت برهمکنش واندروالس به دو دلیل مهم زیر است:

اولاً، تقریب GGA/PBE نه فقط برای $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بلکه برای سایر ترکیبات نیز منجر به بیشتر برآورد کردن پارامتر شبکه ها می شود و این اتفاق ناشی از مشکل ذاتی این تابع تبادلی-همبستگی است و نه نوع ماده. ثانیاً، اگر برای پروسکایت معدنی CsPbI_3 برهمکنش دافعه ای را در نظر بگیریم، پارامتر شبکه ی محاسبه شده با نتایج تجربی یکی خواهد شد. یعنی استفاده از تقریب GGA است که منجر به کاهش طول پیوند ترکیبات می شود و با اضافه کردن برهمکنش دافعه ای به محاسبات، طول پیوندها افزایش یافته و خطای تقریب GGA اصلاح می شود. این نتایج نشان می دهند که CH_3NH_3 به مانند یک یون رفتار کرده و برهمکنش CH_3NH_3 و $[\text{Pb-I}]$ مشابه برهمکنش Cs و $[\text{Pb-I}]$ بوده و ویژگی های یونی از خود نشان می دهد. تاکنون برای پروسکایت های ترکیبی، نتایج بهینه سازی ساختاری با تقریب PBEsol بهترین همخوانی را با نتایج تجربی حاصل از پراش نوترون و اشعه ی X داشته است (جدول ۲-۲).

جدول ۲-۲: مقادیر تجربی و نظری پارامتر شبکه و طول پیوند های $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. DFT¹ [46], X-ray² [38], X-ray³[39], .Neutron⁴ [47], X-ray⁵[48]

Structural parameters of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.						
Structural parameter (Å)	DFT ¹ (this study)	X-ray ² diffraction	X-ray ³ diffraction	Neutron ⁴ diffraction	X-ray ⁵ diffraction	
Cubic lattice parameter	6.28	6.28	6.31	6.32	6.29	
I-I separation	4.45	—	4.46	4.47	—	
Pb-I bond length	3.16	—	3.16	3.16	—	
C-N bond length	1.48	—	1.48	1.35*	—	
C-H bond length	1.10	—	—	0.99*	—	
N-H bond length	1.04	—	—	0.99*	—	

DFT, density functional theory.
 Calculated (DFT) parameters are compared with experimental data for the cubic phase.
 *Due to the manner in which orientational disorder is fitted to neutron diffraction data for the cubic system, these bond lengths from ref. 55 represent an underestimate; in the refinement of the orthorhombic structure they used bond lengths with soft constraints of 1.46 Å (C-N), 1.13 Å (C-H) and 1.00 Å (N-H), which are comparable to our calculated values.

۳-۲- خواص مکانیکی پروسکایت های هالیدی

عملکرد جذب سلول های خورشیدی پروسکایتی شدیداً وابسته به بلورینگی و تنش های وارد بر لایه ی پروسکایتی است، از همین روی شناخت دقیق خواص مکانیکی پروسکایت ها جهت کاربردهای عملی بسیار مهم است. برای تحلیل خواص مکانیکی لایه پروسکایتی، جینگ فنگ^۱ [۴۹] اقدام به جایگزینی عناصر مختلف به جای B^{2+} و X^- نمود تا به کمک نتایج این بررسی ها اطلاعات لازم برای کارهای عملی و ساخت سلول های خورشیدی اتصال نامتجانس سطحی^۲ بر روی زیر لایه های انعطاف پذیر آلی فراهم شود. برای محاسبه ی خواص مکانیکی $CH_3NH_3BX_3$ ($B=Sn, Pb; X=Br, I$) به روش های محاسباتی ابتدا به ساکن^۳ احتیاج است زیرا اندازه گیری های تجربی این مقادیر بسیار دشوار می باشد. نتایج بدست آمده توسط جینگ فنگ در جدول ۳-۲ گزارش شده است.

مقایسه ی خواص الاستیکی پروسکایت های مختلف بحث شده نشان می دهد که مدول حجمی آنها از مقدار ۱۲ تا ۳۰ گیگا پاسکال (GPa)، مدول برشی آنها از مقدار ۳ تا ۱۲ گیگا پاسکال و مدول یانگ آنها از مقدار ۱۵ تا ۳۷ گیگا پاسکال تغییر می کند. با مقایسه ی این مقادیر نتیجه گیری هایی به شرح زیر حاصل می شود:

الف) در بلورهای مشابه و فازهای یکسان مدول برمید بزرگتر از ید می باشد.

ب) در بلورهای مشابه و فازهای یکسان مدول ساختارهای مبتنی بر قلع بزرگتر از سرب می باشد.

ج) تاثیر فاز بلوری بر مدول های الاستیکی روشن نیست.

^۱Jing Feng

^۲planar-heterojunction

^۳First principles calculations

به نظر می رسد که تفاوت در شعاع اتمی و الکترونگاتیوی B^{2+} و X^{-} عامل این نتایج باشد. شعاع یونی Sn^{2+} ، Pb^{2+} ، Br^{-} و I^{-} به ترتیب 0.81 \AA ، 0.79 \AA ، 0.96 \AA و 0.95 \AA بوده و الکترونگاتیوی آنها نیز به ترتیب 1.8 ، 1.9 ، 2.8 و 2.5 می باشند. طول و قدرت پیوندهای شیمیایی $Pb-I$ ، $Pb-Br$ ، $Sn-I$ ، $Sn-Br$ و $Pb-I$ و Br در هریک از تقارن های بلوری متفاوت است. در نهایت این نتایج نشان می دهند که قدرت پیوند های شیمیایی $B-X$ عامل اصلی تعیین کننده ی خواص الاستیکی بوده و برهمکنش بین یون های آلی و معدنی تاثیر اندکی بر خواص الاستیکی دارد که می توان آنها را نادیده گرفت.

جدول ۲-۳: مقادیر محاسبه شده ی مدول حجمی، برشی و یانگ، ضریب پوآلسون، ضریب B/G ، سرعت صوت و دمای دبای پروسکایت های $CH_3NH_3BX_3$ ($B=Sn, Pb$; $X=Br, I$) [۴۹].

Phase	B^{2+}	X^{-}	B_{VRH} GPa	G_{VRH} GPa	E GPa	τ	B/G	v_l m/s	v_t m/s	v_m m/s	Θ_D K
c	Sn	Br	26.2	12.2	37.2	0.26	1.78	3605	2043	2271	272
		I	22.2	12.6	34.5	0.24	1.60	3177	1855	2057	232
	Pb	Br	22.6	10.4	29.1	0.29	1.99	3099	1699	1894	219
		I	16.4	8.7	22.2	0.28	1.89	2612	1455	1620	175
t	Sn	Br	19.5	9.4	26.2	0.28	1.90	3172	1765	1965	230
		I	13.5	6.3	18.2	0.28	1.89	2469	1374	1531	169
	Pb	Br	14.7	5.5	15.1	0.33	2.57	2524	1278	1432	160
		I	12.2	3.7	12.8	0.33	2.52	2135	1087	1218	131
o	Sn	Br	29.2	6.5	24.1	0.36	3.30	3408	1584	1784	213
		I	18.5	4.1	16.7	0.35	2.99	2597	1249	1404	158
	Pb	Br	26.9	9.5	27.9	0.33	2.56	3292	1668	1870	214
		I	18.1	3.6	15.0	0.36	3.30	2494	1159	1305	141

در پی این نتایج، شیجینگ سان^۱ و همکارانش [۵۰] موفق به اندازه گیری های تجربی این مقادیر شدند (جدول ۲-۴). مقادیر اندازه گیری شده ی مدول یانگ توسط این گروه از ۱۰ تا ۲۰ گیگاپاسکال متغییر بود و برای مدول یانگ نیز این نتایج بدست آمده اند ($E_{Cl} > E_{Br} > E_I$).

جدول ۲-۴: مقادیر نظری و تجربی بدست آمده سختی پروسکایت های $CH_3NH_3PbX_3$ (X=I, Br, Cl) [۵۰].

Experimental and theoretical values of the elastic modulus and hardness anisotropy of the $CH_3NH_3PbX_3$ (X=I, Br and Cl) perovskites.

Composition	Phase	Orientation	Young's Modulus (E) /GPa	Theoretical Modulus (E) /GPa ²¹	Hardness (H) /GPa
$CH_3NH_3PbI_3$	Tetragonal	{100}*	10.4(8)	Tetragonal Phase -12.8 GPa	0.42(4)
	Tetragonal	{112}*	10.7(5)	Cubic Phase - 22.2 GPa	0.46(6)
$CH_3NH_3PbBr_3$	Cubic	{100}	17.7(6)	Tetragonal Phase - 15.1 GPa	0.31(2)
	Cubic	{110}	15.6(6)	Cubic Phase - 29.1 GPa	0.26(2)
$CH_3NH_3PbCl_3$	Cubic	{100}	19.8(7)	No values reported	0.29(2)
	Cubic	{110}	17.4(7)		0.25(2)

*The {100} and {112} planes in a tetragonal lattice are parallel to {110} and {101} planes, respectively, in the case of a cubic lattice.

آنها در اندازه گیری های خود به سه عامل مهم و تاثیرگذار بر روند تغییر پارامترهای الاستیکی اشاره کردند که عبارت بودند از؛ قدرت پیوند Pb-X، تراکم نسبی و چگالی ساختار و برهمکنش های پیوند های هیدروژنی.

اما همچنان معلوم نیست که کدامیک از این پارامترها غالب بوده و بتوان به کمک آن روند تغییرات را پیش بینی کرد. سختی تک بلور $CH_3NH_3PbX_3$ نشان میدهد که پروسکایت های مبتنی بر سرب استحکام بیشتری داشته و مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل از خود نشان می دهند و خصوصیات الاستیکی بهتری از خود به نمایش می گذارد. قابلیت الاستیکی برگشت پذیر به ویژه برای کاربرد در قطعاتی که نیاز است تا ماده پس از حذف تنش به حالت اولیه ی خود بازگردد بسیار حائز اهمیت است. به عبارت دیگر سختی پایین سیستم های بر پایه ی کلر و برمید به جای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول های خورشیدی پروسکایتی، بیشتر برای قطعاتی که نیاز به انعطاف پذیری دارند مناسب هستند.

در حوزه ی تحقیقات سلول های خورشیدی، دانستن خواص مکانیکی مواد بسیار حیاتی بوده و تاثیر بسیار زیادی بر فرآیند ساخت و همچنین طراحی سلول ها و نحوه ی کاربرد آنها می گذارد. مطالعه ی خواص مکانیکی ذاتی پروسکایت های $CH_3NH_3BX_3$ دید روشنی نسبت به خواص ساختاری این ماده به محققین می دهد و امکان اعمال تغییرات مناسب در طراحی و ساخت این مواد را فراهم می کند.

۲-۴- ساختار الکترونی پروسکایت ها

بین^۱ و همکارانش [۳۶] ساختار نواری فاز α ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ را با تقریب GGA/PBE محاسبه کردند که نتایج این محاسبات در شکل ۲-۳ نمایش داده شده است. مطابق شکل گاف نواری مستقیم بوده و در نقطه ی R اتفاق افتاده است. اکثر کاتیون ها که بیرونی ترین اوربیتال s آنها خالی است (Pb یک اوربیتال نیمه پر s دارد) دقیقاً لبه ی نوار ظرفیت را تشکیل میدهند. این الکترون تنه‌های اوربیتال s سرب منجر به خواص غیرمعمولی می شود [۵۱]. چگالی حالت ها (DOS)^۲ و چگالی حالت های جزئی نشان می دهند که بیشینه ی نوار ظرفیت^۳ (VBM) به شدت دارای خاصیت ضد پیوندی میان اوربیتال s سرب (Pb) و اوربیتال p ید (I) می باشد. کمینه ی نوار رسانش^۴ (CBM) تماماً توسط اوربیتال p اتمهای سرب (Pb) پدید آمده اند، که گویای طبیعت منحصر به فرد و دوگانه ی ساختار الکترونی پروسکایت های هالیدی است. در نیم رساناهای معمولی مانند GaAs و CdTe، کمینه نوار رسانش (CBM) شامل اوربیتال s بوده و بیشینه نوار ظرفیت (VBM) از اوربیتال p پدید می آیند. اما پروسکایت های هالیدی دارای ساختار نواری وارونه ای هستند.

تراز حالت های مولکول آلی از لبه های ساختار نواری بسیار فاصله دارند که نشان می دهد این مولکول های آلی تاثیری بر ویژگی های اساسی ساختار نواری پروسکایت های هالیدی ندارند. همانگونه که پیشتر اشاره شد مهمترین تاثیر این مولکول های آلی بر پایداری ساختار پروسکایت و تغییر پارامتر شبکه ی آنهاست. در نتیجه این برهمکنش دافعه ای لزوماً ویژه ی پروسکایت های هالیدی نیست. با توجه به این

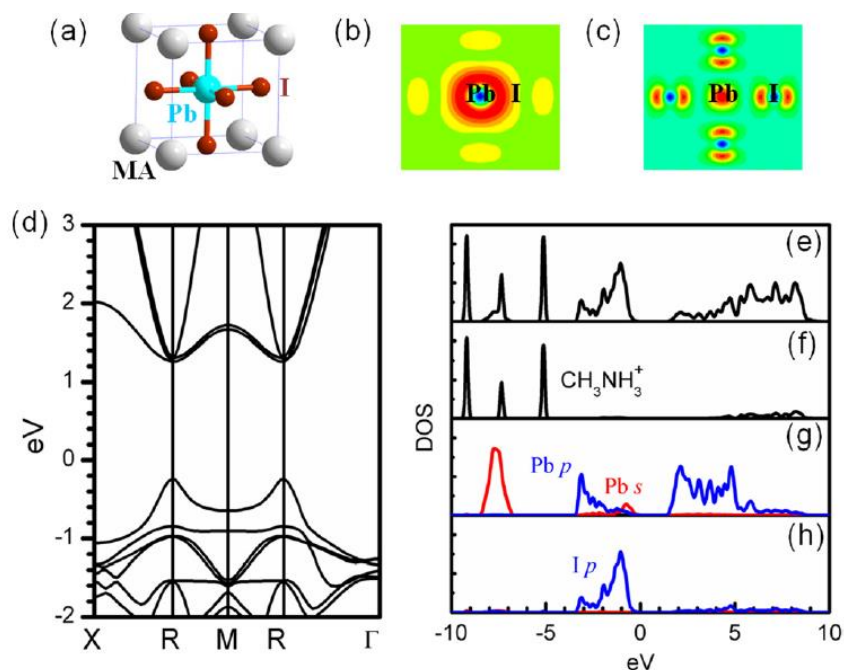
^۱Yin

^۲Density of states

^۳Valence band maximum

^۴Conduction band minimum

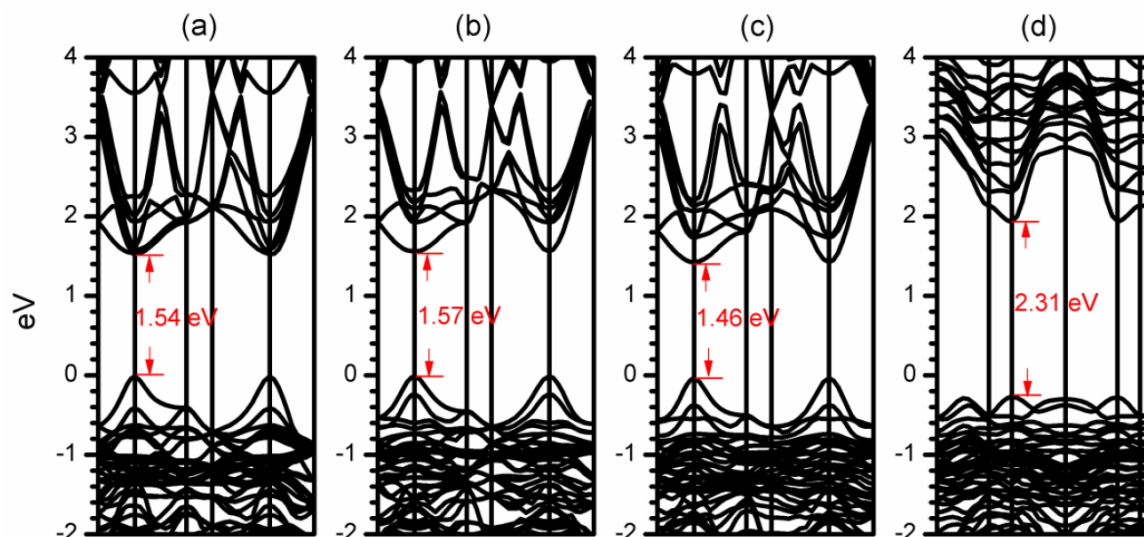
نتایج ترکیب CH_3NH_3 به مانند یک یون رفتار کرده و برهکنش ترکیب CH_3NH_3 و $[\text{Pb-I}]$ مشابه برهمکنش Cs و $[\text{Pb-I}]$ بوده و ویژگی های یونی از خود نشان می دهد.



شکل ۲-۳: ساختار الکترونی و نمودار چگالی حالت های پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [۳۶].

ساختار نواری پروسکایت ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در فازهای α ، β ، γ و δ در شکل ۲-۴ نمایش داده شده است [۴۱]. مطابق شکل ۲-۴ ساختار نواری فاز β و γ مشابه ساختار نواری فاز α می باشد، که نشان میدهد تغییر زوایای پیوندی Pb-I-Pb تاثیر چندانی بر ساختار نواری نداشته است. اما ساختار نواری فاز δ کاملا متفاوت است. پیوند های جزئی Pb-I در این ساختار کاملا شکسته و شبکه ی سه بعدی $[\text{Pb-I}]$ در فاز δ کاملا تخریب شده است. در این فاز، جفت شدگی اوربیتال s سرب (Pb) و اوربیتال p ید (I) ضعیف شده است. در نتیجه، لبه انرژی VBM که حالت ضدپیوندی s-p را شکل میدهد کاهش یافته و منجر به افزایش گاف نواری و صافتر شدن نوار ظرفیت می شود. در آزمایشگاه، فاز δ عموماً زرد رنگ است و گاف نواری ای در حدود ۲ eV دارد [۳۸، ۳۹] که حدوداً ۰/۵ eV بزرگتر از سایر فازهاست. با توجه به تغییر

شکل نوار ظرفیت در این فاز، انتظار می رود که جرم موثر حفره های آن نیز بزرگتر از سایر فازهای این نوع پروسکایت ها باشد.



شکل ۲-۴: ساختار نوار پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ فاز α (a) فاز β (b) فاز γ (c) فاز δ [۴۱].

در این کار گاف نوری محاسبه شده با استفاده از DFT-PBE برای فاز β پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ برابر $1/57 \text{ eV}$ بدست آمده که در توافق خوبی با نتایج تجربی است. به هر حال می توان گفت که این نتیجه اتفاقی است زیرا بصورت تصادفی تخمین رو به پایین تقریب GGA و برهمکنش اسپین-مدار SOC [۵۲] حذف شده است. این اتفاق در مورد پروسکایت هایی نظیر $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ و CsPbI_3 که گاف نوری آنها با تقریب GGA محاسبه شده است صادق نبوده و گاف نوری آنها کمتر از مقدار تجربی بدست آمده است. برای مطالعه ی این مواد از روش های پیشرفته ی محاسباتی مانند PBE+SOC [۵۲، ۵۳]، HSE+SOC [۵۴] و GW+SOC [۵۵، ۵۶] نیز بهره گرفته شده است. ترکیبات حاوی سرب تغییرات گاف نوری غیر عادی ای با تغییر ثابت شبکه و کرنش از خود نشان می دهند. لانگ^۱ و همکارانش [۵۳] در مطالعات خود دریافتند که گاف نوری از ترکیب CsPbI_3 به ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

^۱Lang

به ترکیب FAPbI_3 به تدریج افزایش می یابد. چنین روندی قابل انتظار بود، زیرا خصوصیات ضد پیوندی شدید VBM و همچنین کاهش آن به سبب افزایش ثابت شبکه منجر به روند کاهشی گاف نواری در بین این مواد می شود. نتایج تجربی برای گاف های نواری CsPbI_3 (1/67 eV)، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1/52 eV) و FAPbI_3 (1/48 eV) از روند نظریه پیروی نمی کنند. زمانی که به گاف نواری CsSnI_3 (1/30 eV)، $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (1/20 eV) و FASnI_3 (1/41 eV) توجه کنیم این روند مبهم تر نیز می شود. برای رفع این ابهامات می بایست ارتباط گاف نواری با ثابت شبکه و ساختار بلوری می بایست به دقت، چه با روش های نظری و چه تجربی مورد بازبینی قرار بگیرد.

۴-۲-۱- جرم موثر حامل ها

جرم موثر (m^*) حامل ها (الکترون- حفره) در اطراف دره ی نوار رسانش و قله ی نوار ظرفیت به کمک برازش رابطه ی زیر و نمودار ساختار نواری بدست می آید [۵۷]:

$$m^* = \hbar \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial^2 k} \right]^{-1} \quad (2-2)$$

در این رابطه $\mathcal{E}(k)$ تابع پاشندگی انرژی بر حسب بردار موج (k) است. به کمک این رابطه می توان فهمید که انحنای بیشتر ترازها در نزدیکی لبه های نوار منجر به کاهش جرم موثر حامل ها می شود. در سلول های خورشیدی لایه نازک مرسوم مانند GaAs و CdTe، CBM بیشتر شامل اوربیتال های s کاتیون و اوربیتال s آنیون بوده و VBM بیشتر از اوربیتال p آنیون (p-s برای نیم رساناها) ساخته می شود. اوربیتال های کم انرژی p نسبت به s که سطح انرژی بالاتری دارند جایگزیده تر هستند در نتیجه پایین ترین تراز های نوار رسانش از بالاترین ترازهای نوار ظرفیت پاشنده تر هستند. در نتیجه، جرم موثر الکترون بسیار کمتر از جرم موثر حفره خواهد بود. به همین دلیل انتقال الکترون بسیار سریع تر از حفره ها بوده و می بایستی در نسل دوم سلول های خورشیدی لایه نازک از جاذب های نوع p استفاده شود.

وجود جفت الکترون ناپیوندی در اوربیتال s اتم Pb منجر به وضعیتی کاملاً متفاوت در سلول های خورشیدی پروسکایتی می شود. ساختار الکترونی ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ معکوس نیم رساناهای سنتی p-s می باشد. کمینه ی نوار رسانش آن ها از اوربیتال p سرب و بیشینه ی نوار ظرفیت از ترکیب اوربیتال s سرب و اوربیتال p ساخته شده اند. حتی اگر CBM از اوربیتال های p ساخته شده باشد، اوربیتال p کاتیون سرب دارای انرژی بالاتری نسبت به اوربیتال p آنیون خواهد بود. به همین دلیل پایین ترین تراز رسانش $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بسیار پاشنده تر از بالاترین تراز ظرفیت نیم رسانای p-s می باشد. به عبارت دیگر پاشندگی $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ در اطراف بالاترین تراز نوار ظرفیت، به خاطر برهمکنش قوی s-p در این ناحیه است. جرم موثر الکترون و حفره ی جاذب های سلول های خورشیدی نسل اول و دوم به روش DFT-PBE محاسبه و در جدول ۲-۵ گزارش شده است.

جدول ۲-۵: مقادیر محاسبه شده ی جرم موثر حامل ها. مقادیر * مربوط به مرجع شماره [۵۸] می باشد.

	Electron effective mass (m_e)	Hole effective mass (m_h)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	0.35, 0.32*	0.31, 0.36*
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (SOC)	0.18, 0.23*	0.21, 0.29*
CsSnI_3	0.19	0.09
CsSnI_3 (SOC)	0.16	0.07
Silicon	0.26	0.29
GaAs	0.07	0.34
CuInSe_2	0.09	0.75
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0.10	0.26
CdTe	0.09	0.28

مقایسه ی نتایج نشان می دهد که جرم موثر الکترون با جرم موثر حفره در تعادل است. این تعادل در جرم موثر $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ منجر به رسانش دوقطبی^[۵۸] در سلول های خورشیدی شده که امکان

¹Ambipolar conductivity

ساخت اتصالات p-i-n را در سلول های خورشیدی تسهیل میکند. لازم به ذکر است که جرم موثر محاسبه شده به روش GW-SOC [۵۵] کوچکتر بوده و گویای این نکته است که تاثیرات بس ذره ای بر روی جرم موثرهای کوچک تاثیرگذار است.

موتا^۱ و همکارانش [۵۹] به کمک رهیافت نیمه کلاسیکی بولتزمن^۲ موفق به محاسبه ی تحرک پذیری^۳ حامل ها شدند. تحرک پذیری و رسانندگی با رابطه ی ۲-۳ به هم مربوط می شوند:

$$\mu(T, \nu) = \frac{\sigma(T, \nu)}{\rho e} \quad (3-2)$$

در این رابطه ρ تراکم حامل های آزاد (الکترون یا حفره)، e بار بنیادی، T دمای مطلق و ν فرکانس می باشد. آنها در بررسی خود، جهت گیری CH_3NH_3 را در دو راستای (۰۰۱) و (۱۱۰) مورد مطالعه قرار دادند. جرم موثر حامل ها در دو راستای تقارنی در اطراف نقطه ی Γ با در نظر گرفتن SOC و همچنین بدون در نظر گرفتن این برهمکنش محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۲-۶ آمده است.

میانگین تحرک پذیری محاسبه شده (μ) بصورت تابعی از تراکم حامل ها (ρ) در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. همخوانی مقادیر محاسبه شده برای تحرک حامل ها با مقادیر تجربی نشان از قابل قبول بودن تقریب هایی دارد که موتا و همکارانش به کار برده اند. اغلب به مانند نیم رساناهای ذاتی، مقادیر اندازگیری شده برای ρ بسیار پایین است و در محاسبات موتا و همکارانش نیز تحرک پذیری وابستگی بسیار کمی به تراکم حامل ها، چه الکترون و چه حفره از خود نشان داده است. مقادیر پیش بینی شده ی تحرک پذیری برای حفره ها در بازه ی $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ تا $12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ و برای الکترون ها از $2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ تا $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ بوده است. این نتایج در توافق بسیار نزدیک با جدیدترین اندازه گیری های تجربی است [۶۰].

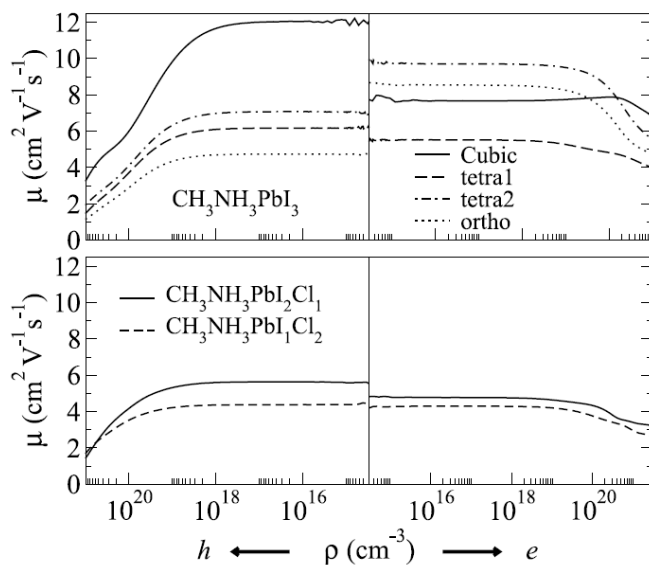
^۱Carlo Motta

^۲Semiclassical Boltzmann theory

^۳Charge mobility

جدول ۲-۶: جرم موثر حامل های محاسبه شده با در نظر گرفتن برهمکنش SOC و بدون در نظر گرفتن این برهمکنش برای حفره ها (m_h) و الکترون ها (m_e) به کمک برازش سهموی ادر راستاهای $\Gamma(0,0,0) \rightarrow R(0,0,0.5)$ و $\Gamma \rightarrow Z(0.5,0.5,0)$ مقادیر نسبت به جرم سکون الکترون ثبت شده اند [۵۹].

	tetra1		tetra2	
	m_h	m_e	m_h	m_e
	w/o SOC			
$\Gamma \rightarrow R$	0.12	0.50	0.09	0.03
$\Gamma \rightarrow Z$	0.11	0.12	0.11	0.36
	SOC			
$\Gamma \rightarrow R$	0.19	0.21	0.10	0.07
$\Gamma \rightarrow Z$	0.13	0.10	0.15	0.13



شکل ۲-۵: میانگین تحرک پذیری الکترون و حفره برای فازهای مختلف $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ بصورت تابعی از تراکم حامل ها، (ρ) در کادر پایینی تحرک پذیری پروسکایت های آلائیده با Cl نشان داده شده است [۶۰].

۲-۵- خواص اپتیکی

نیمه عمر نسبتاً طولانی اکسیتون های نوری و گاف اپتیکی نسبتاً کم پرو سکایت های هالیدی، به مانند سلول های خورشیدی نیم رسانای حجمی، منجر به کاربرد آنها هم برای لایه ی جاذب نور و هم انتقال دهنده ی الکترون ها و حفره ها شده است. انتظار می رود بهره ی توان تبدیل انرژی بر اساس تحلیل های شالکی-کوئیزر^۱ با کاهش گاف اپتیکی به حدود ۴/۳-۱/۱ eV افزایش یابد [۲]. در همین راستا فیلیپ^۲ و همکارانش [۶۱] نشان دادند که به جای تعویض شبکه ی فلز-هالوژن با مواد دیگر، با تغییر زاویه ی پیوندی Pb-I-Pb در شبکه ی PbI₃ امکان تغییر گاف اپتیکی پروسکایت سرب-ید وجود دارد. یکی از جنبه های بسیار خوب سلول های خورشیدی پرو سکایتی جذب اپتیکی بالای آنها است. لایه ی جاذبی با ضخامت کمتر از ۵۰۰ nm قادر است به قدری از نور خورشید را جذب کند که به بازده ی آن به مقادیر بالاتر از ۱۵٪ برسد. یکی از فاکتور های مهم و موثر بر بازده سلول های خورشیدی پروسکایتی ضریب جذب CH₃NH₃PbI₃^۳ است. ضریب جذب نور، α ، به کمک رابطه ی زیر محاسبه می شود [۶۲]:

$$\alpha = \frac{2}{c} \left[\frac{(\epsilon_1''(\omega) + \epsilon_2''(\omega))^{1/2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (4-2)$$

در این رابطه ϵ_1 و ϵ_2 قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکترونیک می باشند. قسمت حقیقی تابع دی الکترونیک را نیز می توان به کمک رابطه کرامرز-کرونیک^۴ از قسمت موهومی تابع دی الکترونیک محاسبه کرد:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (5-2)$$

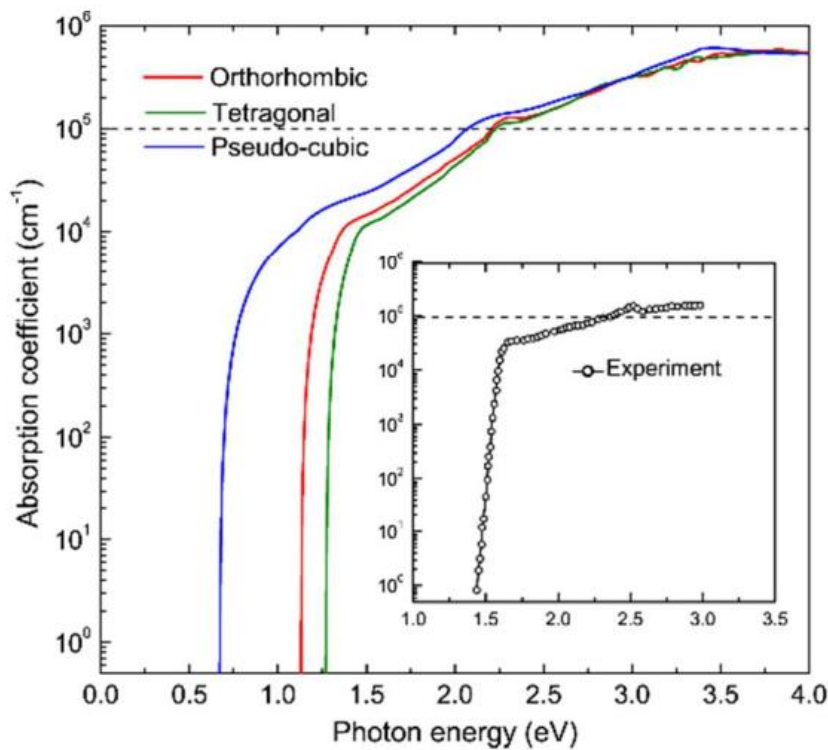
^۱Schockley-Queisser

^۲Marina R. Filip

^۳absorption coefficients

^۴Kramers-Kronig relation

وانگ^۱ و همکارانش [۶۳] به کمک محاسبات تمام الکترونی موفق به محاسبه ی نمودار ضریب جذب شدند. نتایج آنها در توافق بسیار خوبی با اندازه گیری های تجربی بود، بخصوص اینکه قله نمودار محاسبه شده ی آنها (۲/۲۵ eV) بسیار نزدیک به قله نمودار تجربی (۲/۵ eV) [۶۴] بدست آمد. با وجود این، ضریب جذب محاسبه شده اندکی کمتر از نتایج تجربی است، زیرا اثرات اکسیتون ها^۲، گذارهای چهارقطبی^۳ و اثرات جفت شدگی های ارتعاشی^۴ در محاسبات چشمپوشی شده است (شکل ۲-۶).



شکل ۲-۶: نمودار ضریب جذب محاسبه شده برای سه فاز مختلف پروسکایت $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. نمودار داخلی مربوط به نتایج تجربی است [۶۳].

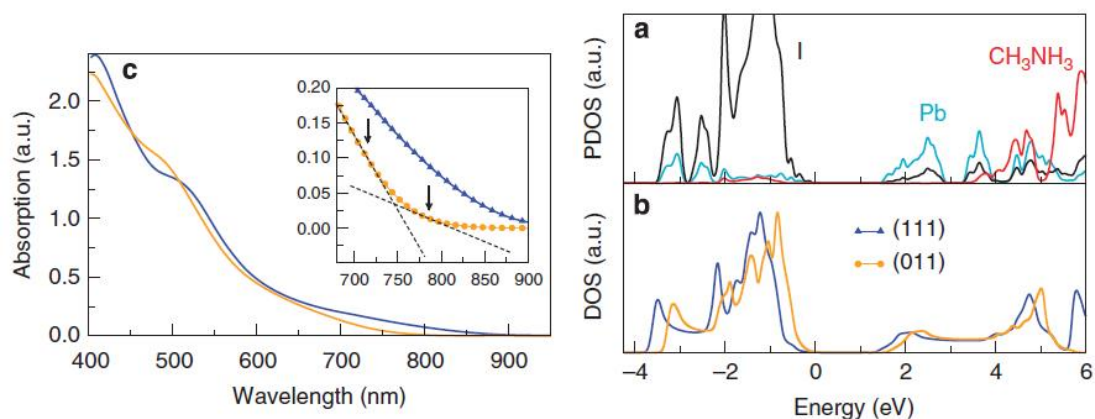
^۱Youwei Wang

^۲Excitonic

^۳Quadrupole transition

^۴Vibronic coupling

موتا^۱ و همکارانش [۶۵] گاف نواری غیر مستقیمی را در ساختار نواری ترکیب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ پیدا کردند که طیف جذبی آن نیز این م ساله را تأیید می کند. محاسبات آنها بر پایه ی DFT-GGA به همراه برهمکنش واندوالس (vdW) و بدون در نظر گرفتن جفتشدگی اسپین-مدار (SOC) بوده است. محاسبات برای دو نوع جهتگیری مولکول CH_3NH_3 انجام شد.



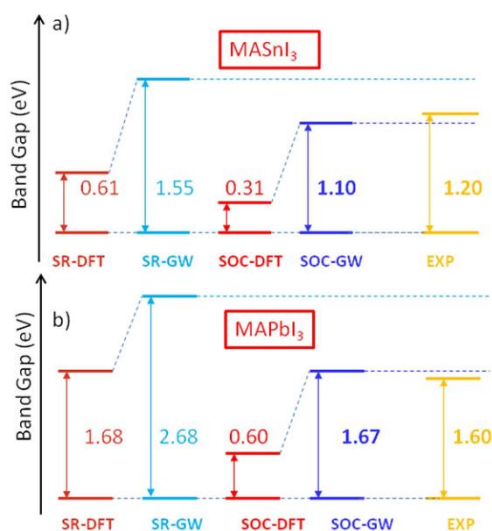
شکل ۲-۷: نمودار الف (PDOS)، ب (DOS) و نمودار جذب ساختار $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، در دو نوع موقعیت قرار گیری CH_3NH_3 [۶۵].

زمانی که مولکول CH_3NH_3 در راستای (۱۱۱) قرار دارد گاف نواری مستقیم و برابر $1/423 \text{ eV}$ می باشد. در مقابل زمانی که مولکول CH_3NH_3 در راستای (۰۱۱) قرار بگیرد، گاف نواری غیر مستقیم بوده و از مقدار راستای (۱۱۱) نیز بزرگتر می شود (شکل ۲-۷). در این حالت مقادیر محاسبه شده برای گاف مستقیم برابر $1/611 \text{ eV}$ و گاف غیر مستقیم برابر $1/629 \text{ eV}$ است. در این حالت نمودار طیف جذبی کاملاً با حالت (۱۱۱) متفاوت است و یک جذب دو مرحله ای در نمودار مشاهده می شود.

تنوع زیاد در مقادیر محاسبه شده ی گاف نواری ساختارهای APbX_3 و ASnX_3 (بویژه در پروسکایت های سربدار) ممکن است به خاطر اثرات نسبیتی باشد. هنگامی که الکترون های پر سرعت از

^۱Carlo Motta

کنار هسته های سنگین عبور می کنند اثرات نسبیتی ظاهر می شود و در مورد سرب، الکترون های اوربیتال 6s چنین اثراتی را مشاهده می کنند [۶۶]. اثرات نسبیتی معمولاً به کمک تقریب نسبیتی عددی^۱ (SR) و برای مراتب بالاتری از دقت، با در نظر گرفتن سهم جفت شدگی اسپین-مدار^۲ محاسبه می شوند. محاسبات مبتنی بر DFT به تازگی با ادغام SOC و اثرات بس ذره ای به کمک روش GW (شکل ۲-۸) تصحیحاتی را در گاف نواری و همچنین در طیف جذب ساختارهای APbX₃ و ASnX₃ وارد کرده است [۶۷].



شکل ۲-۸: تصحیحات گاف نواری با در نظر گرفتن تصحیحات نسبیتی (SR, SOC) و بس ذره ای (GW) [۶۷].

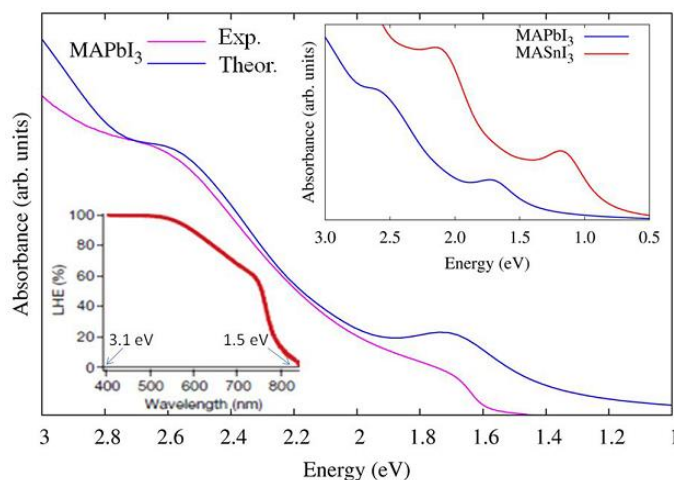
بیشترین مقداری که برای چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) سلول های خورشیدی مبتنی بر MAPbI₃ بدست آمده است حدود 21 mA/cm^2 می باشد. شاید یکی از دلایل بهینه نبودن جریان نوری تولید شده بازده پایین جذب نور در بازه ی طول موجی ۶۰۰-۸۰۰ nm ($1/5 \text{ eV} - 2/0$) باشد. طیف جذب اپتیکی محاسبه شده بر پایه ی محاسبات SOC-GW بدون در نظر گرفتن برهمکنش های الکترون-

^۱Scalar Relativistic

^۲Spin-Orbit Coupling

^۳Photocurrent

حفره به همراه طیف تجربی جذب MAPbI_3 در شکل ۲-۹ نشان داده شده است که توافق بسیار خوب میان نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی را نشان می دهد [۶۷]. روشی که برای این محاسبات مورد استفاده قرار گرفته را می توان برای تمامی نیم رساناهای با گاف نواری کوچک به کار برد.



شکل ۲-۹: نمودار طیف جذب اپتیکی تجربی و نظریه (SOC-GW) [۶۷].

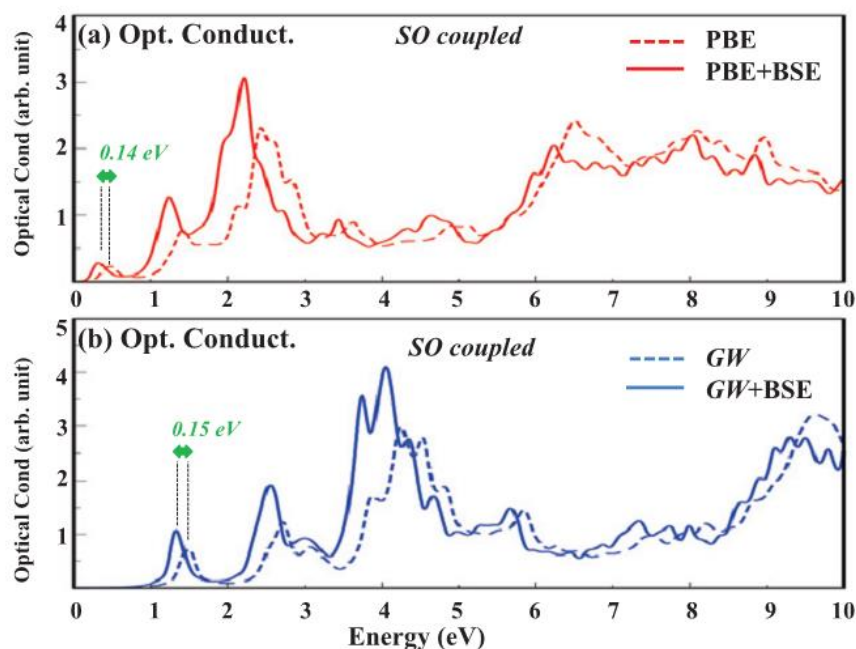
در کاری دیگر احمد^۱ و همکاران [۶۸] به محاسبه ی تابع دی الکترونیک و رسانندگی اپتیکی^۲ به روش حل معادله ی BSE و در غیاب SOC در دو حالت بدون در نظر گرفتن خود-انرژی و با در نظر گرفتن خود-انرژی (GW) پرداخته اند (شکل ۲-۱۰). قله ظاهر شده در لبه ی جذب در نمودار رسانندگی اپتیکی برانگیختگی الکترونی از نوار رسانش به نوار ظرفیت را با در نظر گرفتن قانون انتخاب اپتیکی^۳ نشان می دهد. بنابراین، گاف اصلی را می توان از مکان نخستین قله ی طیف رسانندگی اپتیکی بدست آورد. در این محاسبات با در نظر گرفتن اکسیتون ها در محاسبات BSE قله ای در نمودار رسانندگی اپتیکی در زیر لبه ی گاف ظاهر می شود. این قله در شکل ۲-۱۰ با پیکان نشان داده شده است. به علاوه محاسبات BSE متنی بر اصلاح خود-انرژی (GW) سهم بیشتری از اکسیتون ها را (قله ی بزرگتر) نسبت

^۱Ahmed

^۲Optical conductivity

^۳Optical selection rule

به حالت بدون GW نشان می دهد. با مقایسه ی مکان قله ی اکسیتونی جابجا شده با لبه ی گاف، انرژی بستگی اکسیتون حدود 0.153 eV بدست آمده است. به علاوه مشاهده می شود که انرژی بستگی اکسیتونی فاز مکعبی (0.153 eV) بزرگتر از فازهای چهارگوشی یا لوزی رخ (0.04 eV) [۶۹] می باشد و با نتایج تجربی همخوانی دارد. بصورت تجربی، مفهوم انرژی بستگی بزرگتر برای اکسیتون ها منجر به طول انتقال بیشتر شده که بصورت تجربی نیز در لایه های نازک پروسکایتی یا ساختارهای ناهمگونی از پروسکایت ها مشاهده شده است. ممکن است کرنش ناشی از زیرلایه و یا مواد ساندویچ کننده ی لایه تاثیر بسیار زیادی بر این امر داشته باشند.



شکل ۲-۱۰: الف) رسانندگی اپتیکی با تصحیحات BSE (خط ممتد قرمز) و بدون BSE (خط چین قرمز). ب) رسانندگی اپتیکی با تصحیحات BSE (خط ممتد آبی) و بدون BSE (خط چین آبی) با استفاده از تصحیحات خود-انرژی (GW) در محاسبات DFT. فلش های دوطرفه در شکل ها گویای سهم انرژی اکسیتونی در رسانندگی اپتیکی است. تمامی محاسبات با در نظر گرفتن SOC انجام شده اند [۶۸].

فصل سوم

نظریه تابع چگالی (DFT)

۱-۳- مقدمه

مکانیک کوانتومی به خوبی ما را در درک هرچه بهتر ساختار و خواص اتم ها، مولکول ها، جامدات و رفتار ذرات زیراتمی یاری داده است. اگرچه برای توجیه پدیده های عالم ماکروسکوپی، فیزیک کلاسیک با تقریب بسیار خوبی پاسخگو است، بررسی تمامی جوانب عالم زیراتمی، نیاز به ابزارهایی برای محاسبات گسترده تر و پیچیده تر دارد. نظریه تابع چگالی یک ابزار مفید برای محاسبه حالت های کوانتومی اتم ها، مولکول ها، جامدات و دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن می باشد. یکی از روش های مورد استفاده در فیزیک ماده چگال محاسباتی نظریه ی تک الکترونی است. این نظریه، روشی برای حل معادله ی شرودینگر یک سیستم بس ذره ای و پیدا کردن حالت پایه و انرژی حالت پایه آن را ارائه می دهد [۷۰].

۲-۳- نظریه تابعی چگالی

نظریه تک الکترونی شامل تقریب های بورن-اپن هایمر^۱ و هارتری-فوک^۲ است که با توجه به تعریف چگالی الکترونی و مدل توماس-فرمی، معادله ی شرودینگر یک سیستم بس ذره ای را به معادلات تک ذره ای تبدیل می کند و یکی از مهمترین روش هایی که در این نظریه وجود دارد نظریه تابعی چگالی (DFT) است. این روش یکی از کارآمدترین روش های محاسباتی سیستم های بس ذره ای است و این به دلیل کارایی محاسباتی بالای آن، کاهش حجم محاسبات و دقت خوب آن در مقایسه با سایر روش ها است. اهمیت DFT هنگامی روشن تر می شود که بدانیم به خاطر آن جایزه نوبل شیمی در ۱۹۹۸ به کوهن^۳ یکی از بنیان گذاران آن داده شده است. کوهن و شم^۴ یک دستگاه فرضی شامل الکترون هایی که هیچ برهم کنشی برهم ندارند را در نظر گرفتند و در نهایت به معادلاتی رسیدند که با آن ها به صورت

^۱Born-Oppenheimer approximation

^۲Hartree-Fock Approximation

^۳Walter Kohn

^۴Lu Jeu Sham

خود-سازگار خواص حالت پایه دستگاه را محاسبه کردند. در نظریه تابعی چگالی، انرژی کل ترکیبی از سه جمله است: یک جمله سهم انرژی جنبشی الکترون ها، یک جمله سهم انرژی کولنی به خاطر برهم کنش الکترواستاتیکی تمام ذرات باردار داخل سیستم و جمله سوم انرژی تبادل-همبستگی می باشد که تمام برهم کنش های سیستم بس ذره ای را در برمی گیرد. در بین این جملات، سهم انرژی تبادل-همبستگی فرم نامشخصی دارد. پیدا کردن این انرژی به صورت کلی امکان ندارد بنابراین باید از روشهای تقریبی مانند، تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) استفاده کرد. نظریه تابعی چگالی با سیستمی n الکترونی سروکار دارد که تابع موج آن سیستم تابعی $3n$ متغیر است. در این نظریه تمام ویژگی های ساختار الکترونی سیستم شامل اندر کنش الکترون ها در پتانسیل خارجی (پتانسیل ناشی از هسته ها) توسط چگالی بار الکترونی یعنی $\rho(r)$ مشخص می شود. توجه شود که $\rho(r)$ فقط تابعی از سه متغیر است که به کاهش حجم محاسبات می انجامد. در واقع نظریه ی تابعی چگالی، معادله شرودینگر گونه ی سیستم بس ذره ای را به یک مجموعه ای از معادلات تک ذره ای تبدیل می کند. این معادلات تک ذره ای به معادلات کوهن-شم معروف هستند که فقط به چگالی الکترون وابسته اند [۷۰].

۳-۲-۱- مسئله بس ذره ای

مساله ی بس ذره ای، بررسی مجموعه ای از اتم ها، مولکول ها، جامدات، گازها، مایعات و غیره را شکل می دهد که متشکل از الکترون ها و هسته ها می باشند. توسط مکانیک کوانتومی می توان یک سیستم برهم کنشی از الکترون ها و هسته ها را توسط معادله شرودینگر توصیف کرد:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (۱-۳)$$

که در آن E ویژه مقدار انرژی می باشد و عملگر هامیلتونی بس ذره ای (\hat{H}) با رابطه ۲-۳ داده می

شود:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_{nuc}} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2-3)$$

در معادله (۲-۳) بخش اول و دوم انرژی های جنبشی الکترون ها و هسته ها و سه بخش آخر به

ترتیب برهم کنش های بین الکترون الکترون، الکترون هسته، و هسته هسته می باشند. \hbar ثابت پلانک،

m و M به ترتیب جرم های الکترون و هسته، Z_I عدد اتمی I امین اتم، e بار الکترون، r_i و R_I موقعیت i

امین الکترون و I امین هسته می باشند.

حل معادله شرودینگر بس ذره ای بسیار پیچیده است. برای ساده سازی مسئله از تقریب بورن

اوپن-هایمر استفاده می شود، که بیان می کند هسته ها بسیار سنگین تر از الکترون ها هستند و بسیار

کندتر از الکترون ها حرکت می کنند. در نتیجه می توان حرکت هسته ها و الکترون ها را جدا کرد. فرض

بر این است که موقعیت اتم ها ثابت شده اند در حالی که الکترون ها در زمینه میدان باری هسته ها

حرکت می کنند. تابع موج کلی می تواند به دو قسمت تابع موج الکترونی و یونی جداسازی شود. در نتیجه

معادله شرودینگر برای قسمت الکترونی با رابطه ۳-۳ داده می شود:

$$\hat{H}_e(r, R) \Psi_e = E_e \Psi_e(r, R) \quad (3-3)$$

عملگر هامیلتونی الکترونی نیز توسط معادله ۴-۳ زیر بیان می شود:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{ext} \quad (4-3)$$

در این رابطه \hat{V}_{ext} پتانسیلی است که توسط هسته ها روی الکترون ها عمل می کند. توجه شود که

برهم کنش بین هسته ها به عنوان یک پارامتر وارد می شود. اگر چه تعداد درجات آزادی سیستم توسط

تقریب بورن- اوپن هایمر می تواند کاهش یابد اما حل مسئله برهم کنشی الکترون- الکترون همچنان مشکل است. به علاوه تابع موج الکترونی وابسته به مختصات تمام الکترون ها است. تعداد الکترون ها در مقایسه با تعداد هسته ها بسیار بیشتر می باشند. همانطور که در ادامه نشان داده خواهد شد، استفاده از تو صیف نظریه تابعی چگالی به جای تابع موج های بس ذره ای بسیار کاربردی تر می باشد. نظریه تابعی چگالی به محاسبات کمتری نیازمند بوده و تو صیف خوبی برای خواص الکترونی حالت پایه سیستم ارائه می دهد.

۲-۲-۳- نظریه هوهنبرگ- کوهن

در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن با ارائه ی دو قضیه مشهور خود نشان دادند که برای مشخص کردن خواص حالت پایه یک سیستم، می توان از چگالی به جای پتانسیل استفاده کرد و این دو قضیه مبنای نظریه ی تابعی چگالی قرار گرفتند. این قضایا نشان می دهند که تمامی خواص حالت پایه یک سیستم بس الکترونی برهم کنشی را می توان از روی چگالی حالت پایه ای به دست آورد. به طوریکه نظریه تابعی چگالی، یک سیستم برهم کنشی را به جای توابع موج بس ذره ای بر اساس چگالی الکترونی توصیف می نماید [۷۱].

نظریه اول بیان می کند که انرژی حالت پایه یک سیستم برهم کنشی از الکترون ها، تابعی یکتا از چگالی بار الکترونی است. به عبارت دیگر یک ارتباط یک به یک بین تابع موج حالت پایه و چگالی الکترونی حالت پایه وجود دارد. نظریه اول هوهنبرگ- کوهن فقط اثباتی است بر وجود تابعی از چگالی الکترونی، اگرچه شکل درست تابع ناشناخته است.

از نظریه دوم هوهنبرگ- کوهن این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه آن، از یک اصل ورد شی^۱ تبعیت می کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی یک تابع انرژی جهان شمول^۲ برحسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابع انرژی را کمینه می کند چگالی حالت پایه سیستم است. بر طبق این نظریه مقدار چشم داشتی هامیلتونی در معادله ۳-۴ می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(r)] \quad (5-3)$$

که در آن $E[n(r)]$ تابعی انرژی کل است و $n(r)$ چگالی الکترونی است. اگر شکل تابعی انرژی مشخص باشد، می توان چگالی الکترونی را تا جایی که تابعی انرژی توسط اصل وردشی کمینه شود تغییر داد:

$$\left. \frac{\delta E[n(r)]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (6-3)$$

از معادله (۶-۳) چگالی الکترونی به دست می آید که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه $n_0(r)$ می باشد. بر طبق نظریه اول، انرژی حالت پایه می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E[n_0(r)] \quad (7-3)$$

^۱Variational principle

^۲Universal functional energy

۳-۲-۳- معادلات کوهن-شم

راه حلی برای کاهش مسئله بس ذره ای حقیقی، به یک مسئله ی تک الکترونی کمکی توسط کوهن و شم مطرح شد [۷۲]. الکترون های غیر برهم کنشی، جایگزین الکترون های برهم کنشی که تحت یک پتانسیل موثر^۱ حرکت می کنند، شدند. تابعی انرژی کل در معادله (۳-۵) می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E[n(r)] = T_0[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)n(r) dr + E_{xc}[n(r)] \quad (۳-۸)$$

در معادله (۳-۸)، $T_0[n(r)]$ تابع انرژی جنبشی سیستم الکترونی غیر برهم کنشی، جمله دوم انرژی الکترواستاتیکی یا انرژی هارتری^۲ و جمله سوم انرژی خارجی ناشی از هسته ها می باشند و جمله آخر همه ی باقی مانده آنچه که تصحیح کننده انرژی است، که انرژی تبدالی همبستگی^۳ نامیده می شود. با کمینه کردن معادله ی (۳-۸) نسبت به چگالی، معادلات تک ذره ای کوهن-شم به دست می آید:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (۳-۹)$$

که در آن پتانسیل موثر $V_{eff}(r)$ با رابطه ۳-۱۰ داده می شود:

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (۳-۱۰)$$

^۱Effective potential

^۲Hartree energy

^۳Exchange and correlation energy

توجه شود که توابع موج کوهن- شم $\psi_i(r)$ ، هیچ معنی فیزیکی مستقیمی را نمی دهند. آن ها فقط تابع کمکی^۱ برای محاسبه چگالی الکترونی هستند. چگالی الکترونی می تواند توسط توابع موج کوهن- شم به دست آید:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (11-3)$$

به منظور یافتن چگالی الکترونی حالت پایه، باید معادلات کوهن- شم به صورت خود سازگار^۲ توسط روش تکرار^۳ بر طبق الگوریتم شکل ۱-۳ حل شوند.

رویکرد کوهن- شم نشان داد که چطور مسئله بس ذره ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. البته نیاز است که تابع تبدالی - همبستگی، $E_{xc}[n(r)]$ مشخص و تعیین شود. متأسفانه، شکل دقیق تابع همبستگی- تبدالی به سادگی شناخته شده نیست، بنابراین باید از تقریب استفاده نمود. ساده ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی^۴ (LDA) نامیده می شود. تقریب چگالی موضعی برای پتانسیل تبدالی- همبستگی توسط کوهن- شم در سال ۱۹۶۵ ارائه شد [۷۲] که از انرژی تبدالی-همبستگی گاز الکترونی همگن به دست می آید. تابع تبدالی- همبستگی LDA با معادله (۱۲-۳) داده می شود:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] \approx \int n(r) \varepsilon_{xc}^{homo}(n(r)) dr \quad (12-3)$$

که ε_{xc}^{homo} ، انرژی همبستگی- تبدالی چگالی گاز الکترونی همگن، با چگالی الکترونی $n(r)$ می باشد. بنابراین تنها اطلاعاتی که نیاز می باشد، انرژی تبدالی-همبستگی گاز الکترونی است که محاسبه دقیق آن

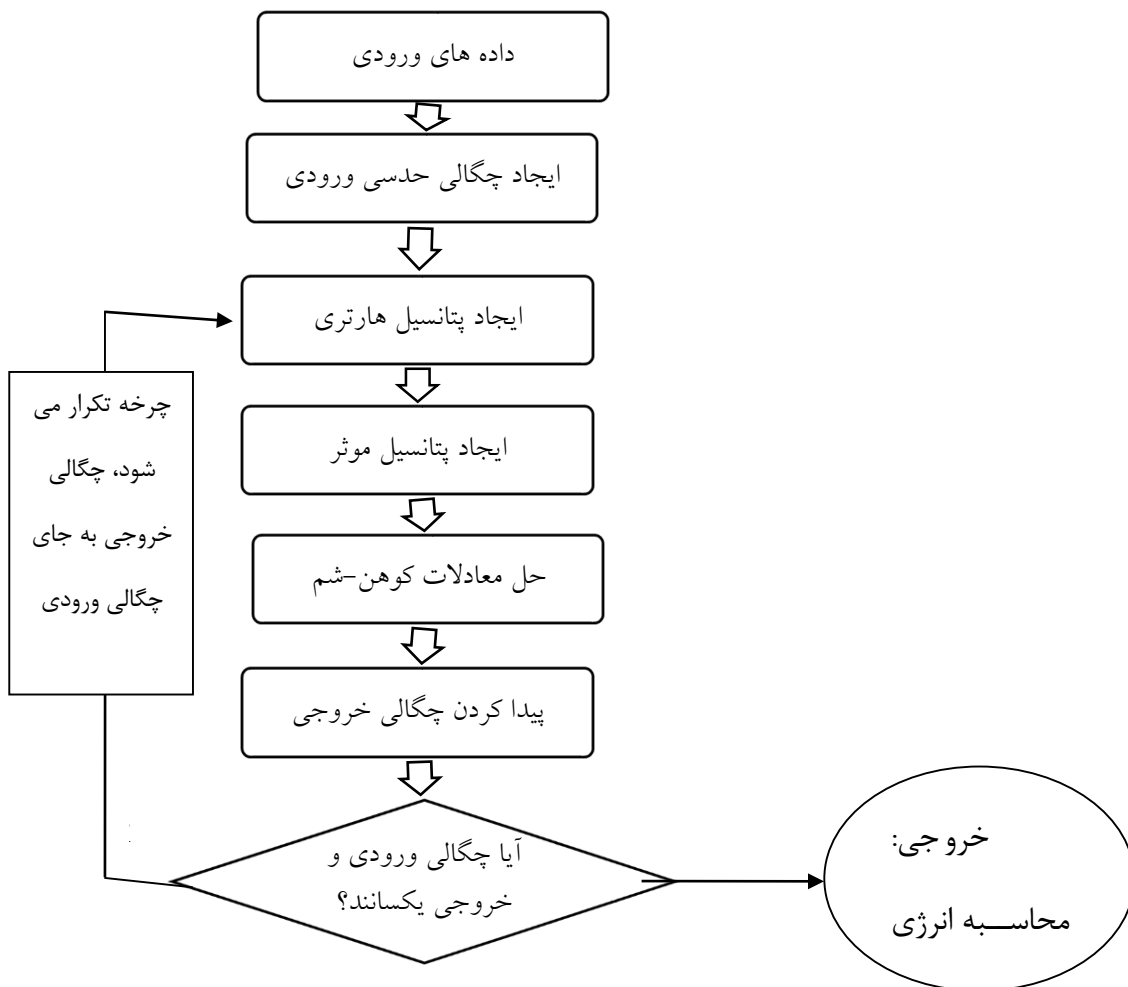
^۱Auxiliary functions

^۲Self-consistence

^۳Iterative method

^۴Local-density approximation

امکان پذیر است. به دلیل آنکه تابعی از چگالی الکترونی یکنواخت موضعی به دست می آید انتظار خطا برای مسائلی می رود که چگالی های آن ها به سرعت تغییر می کند.



شکل ۳-۱: فلوچارت مراحل حل خودسازگار در محاسبات DFT.

اگرچه تقریب LDA برای جامدات کپه ای بسیار خوب کار می کند، اما در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی، همانند داخل اتم و مولکول، بهتر است از تابع دیگری استفاده شود. تعمیم LDA برای

سیستم های قطبیده اسپینی، تقریب چگالی اسپینی موضعی^۱ (LSDA) است که

$$\varepsilon_{xc}^{\pm}(r) = \varepsilon_{xc}^{\pm}(n^{+}(r), n^{-}(r)) \text{ می باشد.}$$

رابطه (۱۲-۳) می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E_{xc} = \int n(r) [\varepsilon_c^{homo}(n(r))] dr \quad (۱۳-۳)$$

عبارت $\varepsilon_c^{homo}(n(r))$ قدری مشکل تر از جمله $\varepsilon_x^{homo}(n(r))$ است و محاسبه دقیق آن با روش مونت

کارلوی کوانتومی^۲ انجام می گیرد.

راه حلی برای به دست آوردن نتایجی بهتر، با در نظر گرفتن کمیت های فیزیکی بیتشر یعنی شیب چگالی الکترونی انجام شد. تقریب دیگری که نسخه تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می شود تقریب شیب تعمیم یافته^۳ (GGA) می باشد که فرمول بندی های متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است. تلاشهای زیادی برای پیدا کردن تابع خوب و مناسب از این تقریب انجام گرفته است. دوتا از پر استفاده ترین تابع های این تقریب، تابع پردو^۴ (PW91) [۷۳] و پردو-بورگ-ارنزهوف^۵ (PBE) [۷۴] می باشد. در تقریب GGA، انرژی تبادل-همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه، به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است.

^۱Local spin density approximation

^۲Quantum Monte Carlo

^۳Generalized Gradient Approximations

^۴J. P. Perdew

^۵Perdew-Burke-Ernzerhof

۳-۲-۴- تقریب چگالی موضعی (LDA)

تابع تبدالی- همبستگی شکل صریحی ندارد و برای محاسبه آن به ناچار باید از تقریب استفاده کنیم. به طور نسبی سهم جمله مربوط به انرژی تبدالی- همبستگی نسبت به دیگر جملات در تابع انرژی کل کوچک است و استفاده از تقریب برای محاسبه این جمله خطای قابل ملاحظه ای ایجاد نخواهد نمود. یکی از این تقریب ها تقریب چگالی موضعی است. این تقریب یک تقریب ساده و موفق جهت یافتن پتانسیل تبدالی-همبستگی است به وسیله کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ بیان شد. در این تقریب برای محاسبه ی انرژی تبدالی-همبستگی از فرمول گازهای همگن به صورت موضعی استفاده می شود. هرگاه چگالی الکترونی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد و تغییرات چگالی کند باشد می توان از این تقریب استفاده نمود. به طور خلاصه در این تقریب انرژی تبدالی-همبستگی یک الکترون در یک نقطه ی r را به طور موضعی با انرژی تبدالی-همبستگی یک الکترون در یک گاز فرمی یکنواخت که دارای همان چگالی است مساوی قرار می دهیم از آنجا که پتانسیل تبدالی-همبستگی مشتق انرژی تبدالی-همبستگی می باشد و این انرژی تابع چگالی الکترونی است، پس می توان نتیجه گرفت که پتانسیل تبدالی-همبستگی نیز به چگالی الکترونی بستگی دارد.

۳-۲-۵- تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

یکی دیگر از تقریب ها برای محاسبه ی تابع انرژی تبدالی - همبستگی تقریب GGA است. این تقریب از تقریب LDA دقیق تر است. انرژی تبدالی-همبستگی در بسیاری از حالت ها ممکن است علاوه بر چگالی موضعی در ناحیه مربوط به چگالی در ناحیه مجاور نیز بستگی داشته باشد. به همین دلیل در تقریب GGA وابستگی تابع تعادلی-همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می شود. به دلایل زیر می توان تقریب GGA را دقیق تر از تقریب LDA دانست [۷۰].

الف) در تقریب LDA انرژی تبادلی-همبستگی به صورت یکتایی تعریف می شود و تغییرات چگالی در نظر گرفته نمی شود ولی در تقریب GGA به دلیل اینکه شیب چگالی نیز در محاسبات وارد می شود از آزادی بیشتری برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی می توان بهره جست.

ب) در تقریب GGA از پارامترهای تجربی زیادی برای اتم ها و مولکول ها استفاده می شد که این باعث دقیق تر شدن شکل تابع انرژی تبادلی-همبستگی می شود.

۲-۳-۶- شمای کلی نظریه ی تابعی چگالی

در نظریه ی تابعی چگالی محاسبات به صورت خود-سازگار حل می شوند. مراحل محاسبات نظریه ی تابعی چگالی را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- **داده های ورودی:** داده های ورودی مختصات، عدد اتمی اتم ها و تعداد کل الکترون ها می باشند. اگر شبه پتانسیل به کار رود باید فرم واضح آن را بدانیم و اگر امواج تخت به کار گرفته شده باشد باید بررسی کنیم که چگونه نتایج به بعضی پارامترهای بحرانی بستگی دارد. برای مثال تعداد نقاط برای منطقه بریلوئن و غیره.

۲- **چگالی ورودی:** در این مرحله، چگالی آزمایشی اولیه را قرار می دهیم که ممکن است برهم نهی چگالی های بار اتمی باشد و یا از محاسبات نیمه تجربی به دست آمده باشد.

۳- **ایجاد پتانسیل هارتری:** در این جا از معادله ی مکان که مشتق دوم پتانسیل را به چگالی بار مربوط می کند استفاده می کنیم.

۴- **ایجاد پتانسیل تبادلی:** برای چگالی ورودی پتانسیل تبادلی محاسبه می شود.

۵- ایجاد پتانسیل موثر: این پتانسیل با جمع کردن سه مولفه پتانسیل تبادلی خارجی (V_{ext})، پتانسیل هارتر ($V_{Hartree}$) و پتانسیل تبادلی-همبستگی (V_{xc})، به دست می آید و آن را با V_{effect} نشان می دهیم.

۶- حل معادلات کوهن-شم: در این مرحله معادلات کوهن-شم هم در فضای مستقیم و هم در فضای وارون حل می شوند.

۷- به دست آوردن چگالی خروجی: با حل کردن معادلات کوهن-شم چگالی خروجی به دست می آید.

۸- امتحان کردن میزان همگرایی: در این مرحله اختلاف میان چگالی ورودی و چگالی خروجی محاسبه می شد که اگر بیش تر از مقدار معینی که از قبل تعیین می شود، باشد چرخه باید تکرار شود. ولی اگر اختلاف زیاد نباشد، چگالی حالت پایه را به دست آورده ایم [۷۰].

۳-۳- معرفی نرم افزای محاسباتی Quantum ESPRESSO

بسته ی نرم افزاری کوانتوم اسپرسو^۱ [۷۵]، نرم افزاری چند منظوره برای محاسبات ابتدا به ساکن^۲ در سیستم های ماده چگال (تناوبی و بی نظم) می باشد. کلمه اسپرسو به معنای قهوه فشرده است، که مخفف کلمات زیر می باشد:

opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimaization.

^۱ESPRESSO

^۲Ab-initio

این نرم افزار دارای سه کد مجزای PWscf، FPMD و CP می باشد که هر سه ی آنها بر پایه ی نظریه ی تابعی چگالی کار می کنند و برای انجام محاسبات از امواج تخت به همراه شبه پتانسیل استفاده می کنند. در این رساله از کد PWscf استفاده شده است که در محیط لینوکس کار می کند. از این بسته ی نرم افزاری می توان برای بررسی اکثر سیستم های همبسته ی قوی همانند لانتانیدها و اکتینیدها استفاده کرد. همچنین این بسته ی نرم افزاری قابلیت محاسبه ی اکثر تقریب های انرژی تبادلی - همبستگی مانند LDA، GGA، LSDA و LDA+U را دارد.

۳-۴- توانایی های کد PWscf

× محاسبه ی انرژی حالت پایه ی سیستم و استخراج ویژه تابع ها و مقدارهای معادلات کوهن - شم با استفاده از حل خودسازگار سیستم.

× محاسبه ی تنش وارد بر دیوارهای سلول واحد و نیروی وارد بر اتم ها.

× محاسبه ی واهلش^۲ سیستم یا دینامیک مولکولی، که به دو روش قابل بررسی است. در حالت اول با ثابت نگه داشتن دیوارهای سلول واحد و جابجا کردن اتم ها در فضای آن تا سیستم به حالت پایه برسد و حالت دوم حرکت دادن دیواره ها که ابعاد سلول واحد اجازه ی تغییر دارند.

× محاسبه ی فرکانس فونون ها با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی^۳.

× محاسبه ی بار موثر و تانسورهای دی الکتریک.

^۱High Correlated
^۲Relaxation
^۳Density Functional Perturbations Theory

× محاسبه‌ی ضرایب بر همکنش الکترون-فونون در فلزات.

× محاسبه‌ی سطح مقطع رامان و فروسرخ.

× محاسبه‌ی قطبیدگی ماکروسکوپیکی از طریق فاز پری!

× بررسی برهمکنش اسپین-مدار.^۲

۳-۵- برنامه‌های موجود در کد PWscf

در این رساله از کد PWscf برای انجام محاسبات استفاده شده است که در ادامه به طور خلاصه به روش استفاده از این کد می‌پردازیم. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، کد PWscf برنامه‌ای بر پایه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی و بر مبنای روش محاسباتی شبه پتانسیل است که برای محاسبه‌ی ساختار الکترونی و سایر خواص مواد به کار می‌رود. این کد محاسباتی شامل تعدادی برنامه‌ی اجرایی است که برای مطالعه‌ی هر سیستم و استخراج خواص مورد نظر باید مجموعه‌ای از این برنامه‌ها به ترتیب مناسب مورد استفاده قرار گیرند. تعدادی از برنامه‌های زیر مجموعه‌ی کد PWscf به قرار زیر اند:

pw.x, pp.x, ph.x, projwfc.x, chdens.x, dos.x, bands.x, plotband.x, plotrho.x

هر یک از این برنامه‌ها مسئولیتی بر عهده دارند که در ادامه به آن‌ها اشاره خواهیم کرد. برای

استخراج هر یک از خواص بلورها باید از مجموعه‌ای از این برنامه‌ها با ترتیب مناسب استفاده کرد.

^۱Berry Phase
^۲Spin-orbit

pw.x: این برنامه معادلات تک ذره کوهن-شم در سیستم (بلور) مورد بررسی را به روش خودسازگار حل کرده و ویژه تابع‌ها و ویژه مقدارهای همگرا شده را به دست می‌آورد.

pp.x: این برنامه اطلاعات مختلفی نظیر چگالی الکترونی، قطبش اسپینی، پتانسیل‌های مختلف، چگالی حالت‌های موضعی در انرژی فرمی، چگالی آنتروپی الکترونی موضعی، تصاویر STM، مجذور تابع موج، تابع جایگزیدگی الکترون، میانگین‌های صفحه‌ای، مغناطش غیر همخط و انتگرال چگالی حالت‌های موضعی روی بازه مشخص انرژی را از نتایج و فایل‌های به دست آمده توسط pw.x استخراج کرده و آن‌ها را برای تحلیل و بررسی بیشتر به فرمت‌های مناسبی ذخیره می‌کند.

ph.x: توسط این برنامه و با استفاده از ویژه حالت‌های همگرا شده‌ی به دست آمده توسط pw.x، مدهای فرکانس فونونی سیستم در بردارهای q مختلف محاسبه می‌شود.

chdens.x: نتایج استخراج شده توسط pp.x در مورد چگالی الکترونی سیستم مورد مطالعه، توسط این برنامه خوانده شده و با فرمت‌های مناسبی که برای رسم نمودار توسط برنامه‌های گرافیکی مناسب هستند ذخیره می‌شود.

plotrho.x: این برنامه نتایج مربوط به چگالی الکترونی را توسط chdens.x به دست آمده است را خوانده و نمودارهای دو بعدی چگالی با فرمت postscript تولید می‌کند.

dos.x: این برنامه با استفاده از تابع موج‌های بدست آمده توسط pw.x، چگالی حالت‌های کل الکترونی را محاسبه می‌کند و در فایل‌های چند ستونی که برای رسم با اکثر نرم افزارهای ترسیم مناسب اند، ذخیره می‌کند.

projwcf.x: این برنامه ویژه تابع‌های به دست آمده توسط pw.x را روی اوربیتال‌های اتمی تصویر کرده و چگالی حالت‌های جزئی را محاسبه می‌کند.

bands.x: این برنامه ویژه مقدارهای انرژی را از نتایج به دست آمده توسط pw.x استخراج کرده و در فرمت مناسبی که برای ساختار نواری توسط plotband.x مناسب است ذخیره می‌کند.

plotband.x: ویژه مقدارهای انرژی استخراج شده توسط band.x به وسیله این برنامه خوانده شده و نمودارهای ساختار نواری آن با فرمت postscript و همچنین فرمت‌های مناسب برای سایر نرم افزارهای گرافیکی و ترسیمی را تولید می‌کند.

هر یک از برنامه‌های ذکر شده در بالا، برای اجرا نیاز به یک سری پارامتر ورودی دارد که از یک فایل ورودی خوانده می‌شود. بنابراین یکی از مهم‌ترین کارها در این کد، تهیه و تنظیم فایل ورودی مناسب است. برای هر برنامه، فایل‌هایی در کد PWscf وجود دارد که فرمت فایل‌های ورودی و تمام گزینه‌های به کار رفته در آن را توضیح داده و نحوه‌ی انتخاب هر یک را بیان می‌کند. فایل INPUT-PW که اطلاعات مربوط به برنامه pw.x را در خود گنجانده، در دایرکتوری DOC بسته‌ی نرم افزاری PWscf قابل مشاهده است.

فصل چہارم

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

هدف اصلی این پژوهش بررسی خواص نسل جدیدی از مواد جاذب در سلولهای خورشیدی پروسکایتی است. در این فصل نتایج مطالعات نظری خواص مکانیکی، الکترونی و اپتیکی ساختارهای MAPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) گزارش شده است. در قدم اول پارامترهای ورودی مربوط به کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو، بهینه سازی شدند. سپس خواص مکانیکی، الکترونی و اپتیکی ساختار کپه ای، دوبعدی و لایه ای MAPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) محاسبه و بررسی شدند.

در بخش خواص مکانیکی، ابتدا ضرایب الاستیک محاسبه گردیده و سپس پارامترهای مکانیکی بسیار مهمی مانند، مدول یانگ، مدول حجمی و برشی و همچنین ضریب پوآسون محاسبه شدند. سپس با محاسبه ساختار نواری و چگالی حالت ها، گاف نواری و خواص الکترونی این ساختارها بررسی شدند. در انتها با محاسبه ی قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک و سایر طیف های اپتیکی مانند، ضریب جذب، شکست، خاموشی و ... رفتار اپتیکی این ساختارها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۲- روش محاسباتی و بهینه سازی پارامترهای ورودی

قبل از ورود به بحث در مورد محاسبات انجام شده و نتایج، تعدادی از پارامترهایی که به منظور افزایش دقت، کاهش در امر محاسبات و افزایش سرعت همگرایی، می بایستی بهینه شوند، معرفی شده اند. این پارامترها شامل انرژی قطع و بردار شبکه بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می کند) می باشند.

¹Cutoff energy

۴-۲-۱- انرژی قطع

در کدهای محاسباتی نظیر و سپ^۱ و کوانتوم اسپر سو^۲ توابع موج تک ذره ای کوهن شم بر حسب امواج پایه تخت بسط داده می شوند. از آنجایی که جملات این بسط برای امواج تخت با انرژی بالا $(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2)$ به تدریج کاهش می یابند، می توان این جملات را به ازای بردار موج هایی که انرژی آن ها از یک مقدار حدی که اصطلاحاً انرژی قطع (E_{cut}) نامیده می شود بیشتر شود، صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آن ها طبق رابطه (۴-۱) از انرژی قطع پایین تر است. با این کار تعداد توابع پایه ی تخت در بسط محدود می شود و حجم محاسبات کاهش می یابد:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (4-1)$$

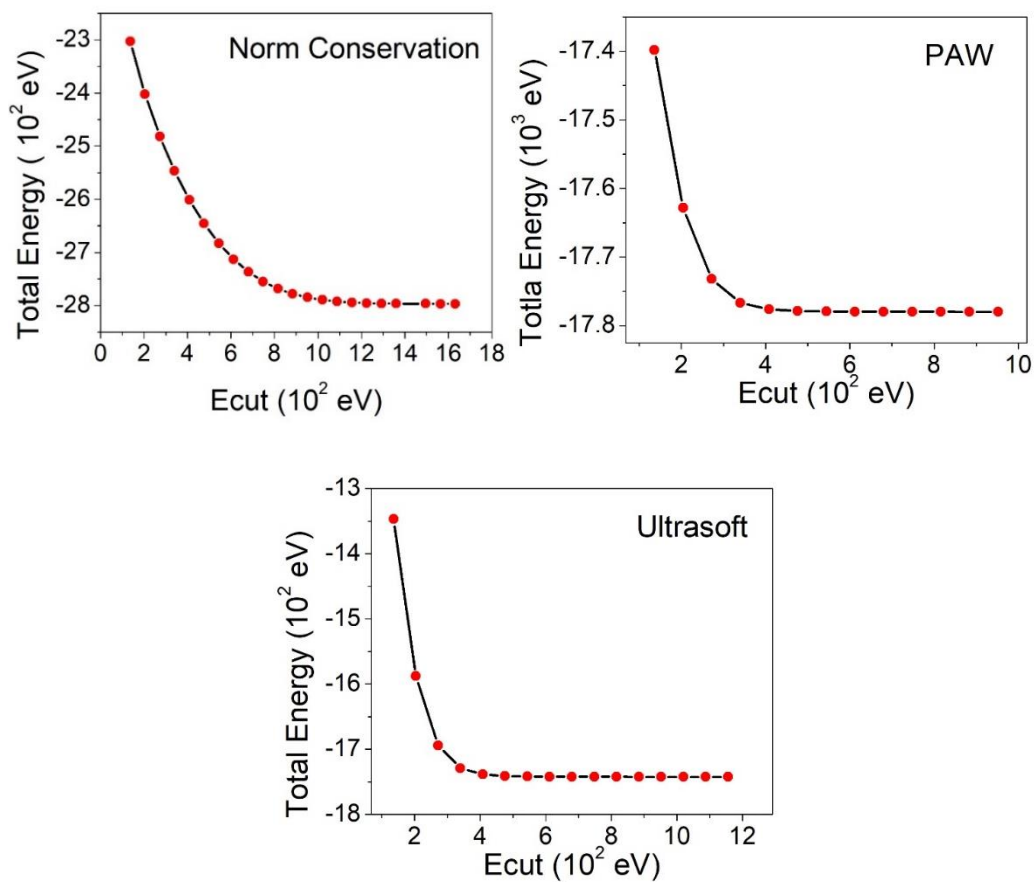
با توجه به کثرت ساختارهای مطالعه شده در این رساله، بررسی مقدار بهینه شده ی این پارامتر به ازای هر ساختار امکان پذیر نبود. لذا با توجه به مشابه بودن ساختارها و اطلاعات موجود در مقالات مربوطه، محاسبات کاملی برای فاز مکعبی ساختار $MAPbI_3$ انجام شد و از نتایج آن برای سایر ساختارها نیز استفاده گردید.

برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع، در فایل ورودی دقیق و بزرگ انتخاب شدند تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نمی شوند، سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده و انرژی کل به ازای انرژی قطع های متفاوت بررسی شد. دقت محاسبه ی انرژی در فایل های ورودی تا 0.001 eV در نظر گرفته شد. نتیجه محاسبات به ازای

^۱VASP

^۲Quantum ESPRESSO

انتخاب شبه پتانسیل های مختلف PAW، NC، و^۱US در شکل ۱-۱ گزارش شده است. به منظور افزایش دقت نتایج تابع تبادلی-همستگی PBEsol استفاده شد.



شکل ۱-۴: نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع (eV) برای فاز مکعبی ساختار MAPbI_3 با شبه پتانسیل های PAW، NC، و^۱US.

نتایج بدست آمده (شکل ۱-۱) نشان داد که تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع به ازای تقریب های PAW، NC و^۱US به ترتیب پس از ۱۳۰۰، ۶۰۰ و ۶۰۰ الکترون ولت، روند یکنواختی داشته و

^۱Norm Conservation

^۲UltraSoft

تغییرات انرژی کمتر از 0.01 الکترون ولت می باشد. لذا این مقادیر برای انرژی قطع در تمام روند محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب گردید.

۲-۴-۲- بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

در یک جامد تناوبی نامحدود، تعداد اتم ها و در نتیجه تعداد الکترون ها بسیار زیاد است. از آنجا که توابع موج تک ذره ای روی همه ی جامد گسترده اند، باید برای محاسبه ی کمیت هایی مثل چگالی بار $n(\vec{r})$ در نقطه ی \vec{r} ، تعداد زیادی توابع موج که به صورت محدود در فضا گسترده شده اند، محاسبه شوند. با استفاده از قضیه بلوخ^۱ معادله (۲-۴)، می توانیم مساله ی محاسبه $N \sim 10^{23}$ تعداد تابع موج تک ذره ای $\psi_i(\vec{r})$ را به مساله ی $\psi_{nk}(\vec{r})$ در منطقه اول بریلوئن^۲ و به ازای تعداد محدودی نوار کاهش دهیم.

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})} \quad (2-4)$$

از آن جا که توابع موج مربوط به نقاط \vec{k} که نزدیک هم هستند بسیار مشابه اند، می توان انتگرال گیری روی همه ی نقاط k را با جمع روی مجموعه ی ناپیوسته ای از نقاط k تقریب زد. اگر چه اصولاً باید توابع موج به ازای تمام نقاط k در منطقه اول بریلوئن را بدانیم، اما در عمل کافی است توابع موج در تعداد محدودی از این نقاط را داشته باشیم. برای انتگرال گیری روی این نقاط، باید فضای وارون را شبکه بندی کنیم. روشی که در کد کوانتوم اسپر سو از آن بهره می بریم روش منخارست-پک^۳ [۷۶] می باشد. شبکه بندی در راستاهای آزادی و دوره ای ساختار انجام می پذیرد که در حالت کلی به صورت $N \times M \times K$ می باشد. این پارامترها اعداد (صحیح، $N, M, K \neq 0$) به منظور شبکه بندی فضای وارون در راستاهای مختلف

^۱Bloch's theorem

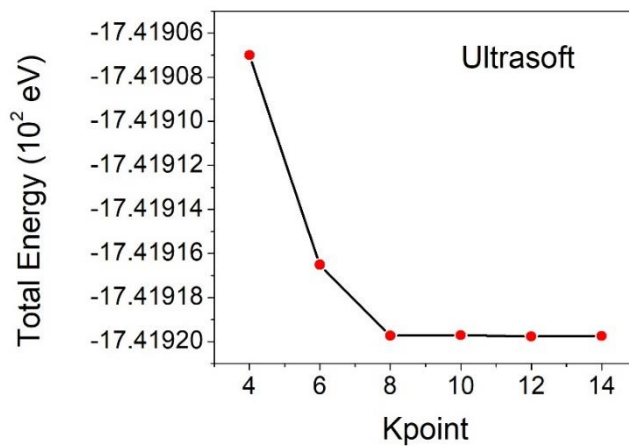
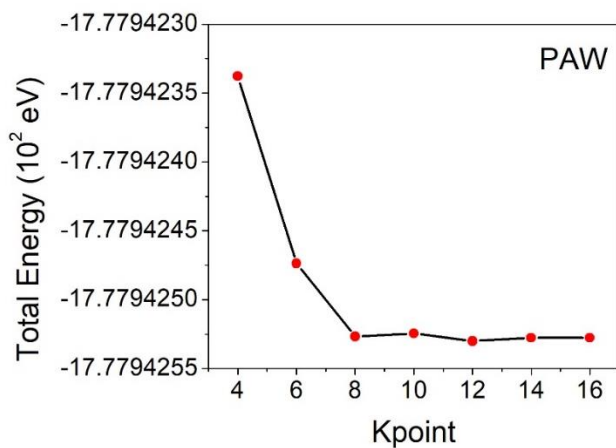
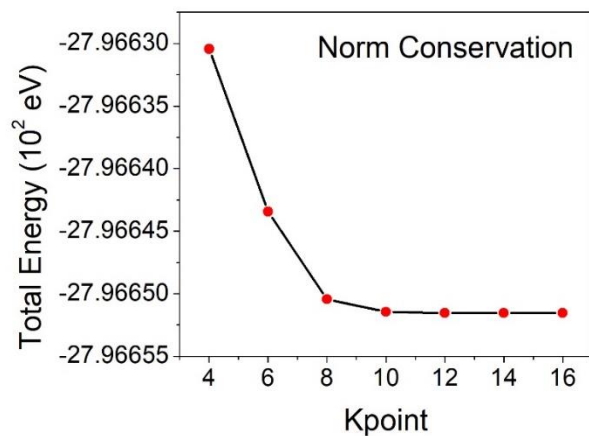
^۲first Brillouin zone

^۳Monkhorst-pack

می باشند. برای سیستم های با سه درجه آزادی مثل سیستم های کپه ای به صورت $(N \times M \times K)$ ، برای شبکه های دوبعدی (مثل گرافن) با دو درجه آزادی در راستای \vec{a} و \vec{b} و درجه محدودیت در راستای \vec{c} به صورت $(N \times N \times 1)$ ، برای ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی همانند نانولوله ها، نانوسیم ها و نانوروبان ها با درجه آزادی در راستای \vec{c} به صورت $1 \times 1 \times N$ و برای ساختارهایی با سه درجه آزادی محدودیت در سه راستای \vec{a} ، \vec{b} ، \vec{c} همانند مولکول ها به صورت $1 \times 1 \times 1$ انجام می پذیرد که نقطه Γ در مرکز منطقه بریلوئن می باشد. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگتری در فضای حقیقی داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسب با ابعاد کوچکتری خواهد داشت و بالعکس. بنابراین هر چه فضای وارون کوچکتر شود به تعداد مش بندی و نقاط k کمتری در منطقه بریلوئن نیازمندیم.

برای بدست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از مش بندی فضای وارون، در فایل ورودی دقیق و بزرگ انتخاب شدند تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند. برای انرژی قطع از نتایج مرحله ی قبل استفاده شده است. سپس مش بندی فضای وارون را در هر مرحله تغییر داده و انرژی کل به ازای مش بندی فضای وارون متفاوت بررسی و نتیجه این بررسی به ازای انتخاب شبه پتانسیل های مختلف، PAW، NC و US در شکل (۲-۴) گزارش شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۲-۴)، تغییرات انرژی کل بر حسب مش بندی فضای وارون برای تقریب های NC، PAW و US پس از مش بندی $8 \times 8 \times 8$ ، روند یکنواختی داشته و تغییرات انرژی کمتر از 0.001 الکترون ولت می باشد. لذا مش بندی $8 \times 8 \times 8$ در تمام محاسبات به عنوان پارامتر بهینه انتخاب گردید.



شکل ۴-۲: نمودار انرژی کل بر حسب مش بندی فضای وارون برای فاز مکعبی ساختار MAPbI₃ با سه نوع شبه پتانسیل PAW، NC و US.

۳-۴- بهینه سازی ابعادی ساختارها

بعد از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین عملی که باید قبل از بررسی خواص مکانیکی، الکترونی و اپتیکی انجام بگیرد، بهینه سازی ساختار و موقعیت اتم ها می باشد. در این قسمت توسط رهیافت دینامیک مولکولی^۱ (MD) به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی پرداخته می شود. روش های دینامیک مولکولی متفاوتی برای این امر وجود دارد، ولی در انجام محاسبات از روش BFGS^۲ بهره برده شد که توسط آن موقعیت و جایگاه های اتمی دائماً تغییر می کنند و در وضعیت های متفاوت نیروی بین آنها توسط روش هلمن-فاینمن^۳ تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم ها و یون ها، کمینه شود ادامه می یابد. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه ی تغییرات آن در فایل های ورودی 0.001 eV/\AA تعریف شده است. با بهینه کردن ساختار می توان به جایگاه های اتمی، ثابت های شبکه ی تعادلی و همچنین طول پیوند های اتمی، در حالت تعادل دست یافت.

ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) در دماهای مختلف دارای فازهای مختلفی می باشند. MAPbI_3 در دماهای پایین تر از ۱۶۲ کلوین در فاز راستگوشه^۴ در دمای بین ۱۶۲ و ۳۲۷ کلوین در فاز چهارگوشه^۵ و در دماهای بالاتر از ۳۲۷ کلوین به فاز مکعبی تغییر فاز می دهد [۵۰]. ساختار MAPbBr_3 نیز در دماهای پایین تر از ۱۴۹ کلوین در فاز راستگوشه بوده و از دمای ۱۴۹ الی ۲۳۶/۹ کلوین در فاز چهارگوشه و در دماهای بالاتر از ۲۳۶/۹ به فاز مکعبی گذار می کند [۷۷]. ساختار MAPbCl_3 نیز روند مشابهی دارد؛ بطوری که این ترکیب در دماهای پایین تر از ۱۷۲ کلوین در فاز

^۱Molecular dynamics

^۲Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

^۳Hellmann-Feynman

^۴Orthorhombic

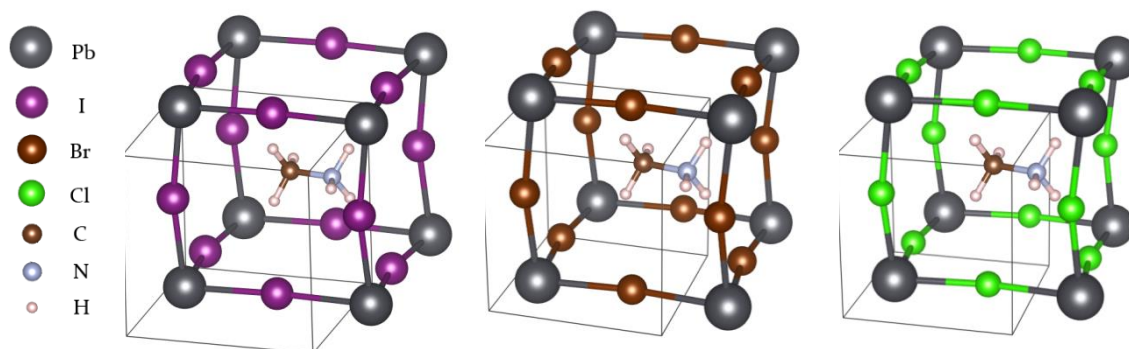
^۵Tetragonal

راستگوشه ، در دمای میان ۱۷۲ الی ۱۷۸ در فاز چهارگوش و در دماهای بالاتر از ۱۷۸ کلین به فاز مکعبی میل می کند [۷۷].

از آنجایی که دمای سلول های خورشیدی در زیر نور آفتاب، به بالاتر از دمای اتاق می رسد در نتیجه طبیعی است که به بررسی فاز مکعبی ساختارهای $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$) پرداخته شود تا رفتار ماده در دمای کار سلول خورشیدی بررسی گردد. از همین روی، در قدم نخست خواص ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$) در فاز مکعبی بررسی شده و در ادامه به بررسی ساختارهای نانو $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$) پرداخته شده است.

۳-۴-۱- بهینه سازی ابعادی فاز مکعبی ساختار کپه ای $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$)

سلول واحد ساختار کپه ای $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$) در فاز مکعبی دارای ۱۲ اتم می باشد. سلول واحد مکعبی این ساختارها در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.



شکل ۳-۴: سلول واحد ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X= Cl, Br, I$) در فاز مکعبی.

پس از بهینه سازی ابعادی، بردارهای شبکه های جدید بدست آمده برای ساختارهای $MAPbCl_3$ ، $MAPbBr_3$ و $MAPbI_3$ در جدول ۱-۴ گزارش شده و با نتایج نظری و تجربی پیشین مقایسه شده است. مقادیر محاسبه شده در این کار با علامت ستاره در جدول مشخص شده است.

جدول ۴-۱: بردارهای شبکه ی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) محاسبه شده در فاز مکعبی و نتایج دیگران.

نمونه		a (Å)	b (Å)	c (Å)
MAPbI ₃	Exp. [۷۸]	۶/۳۳	۶/۳۳	۶/۳۳
	Exp. [۳۸]	۶/۲۷		
	Exp. [۳۹]	۶/۳۱۱	۶/۳۱۱	۶/۳۱۶
	PBE [۴۳]	۶/۴۹	۶/۴۹	۶/۵۰
	PBE [۷۹]	۶/۵۴		
	PBE [۸۰]	۶/۴۵	۶/۴۸	۶/۴۵
	vdW (DFT-D3) [۸۱]	۶/۳۲		
	PBEsol [۸۲]	۶/۲۹	۶/۲۳	۶/۳۷
	PBEsol *	۶/۲۸	۶/۲۲	۶/۳۷
MAPbBr ₃	Exp. [۷۸]	۵/۹۰	۵/۹۰	۵/۹۰
	Exp. [۸۳]	۵/۹۱		
	PBE [۴۳]	۶/۰۸		
	PBE [۸۰]	۶/۰۸		
	PBEsol *	۵/۹۲	۵/۹۲	۵/۹۲
MAPbCl ₃	Exp. [۷۸]	۵/۶۸	۵/۶۸	۵/۶۸
	PBE [۴۳]	۵/۸۱		
	PBE [۸۰]	۵/۸۱		
	PBEsol *	۵/۶۸	۵/۶۸	۵/۶۸

• این پروژه

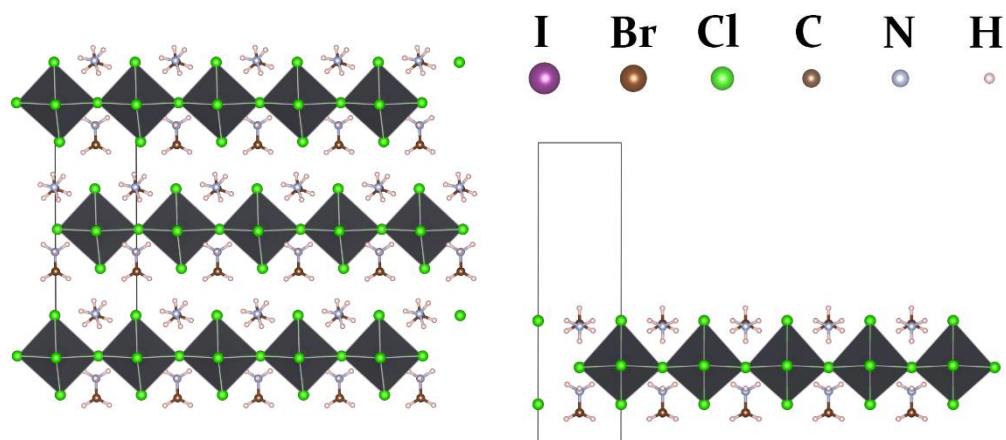
همانگونه که در جدول ۴-۱ دیده می شود، نتایج نظری بدست آمده با تقریب PBEsol و شبه پتانسیل PAW برای ساختار MAPbCl_3 با نتایج تجربی کاملاً همخوانی دارد ($a=b=c= 5/68 \text{ \AA}$). اختلاف نتایج نظری بدست آمده برای بردار شبکه ی ساختار MAPbBr_3 و نتایج تجربی کمتر از $0/3\%$ می باشد. نتایج مربوط به بردار شبکه ی ساختار MAPbI_3 اندکی تفاوت دارد. در این ساختار، برخلاف دو ساختار پیشین، طول بردارها a ، b و c با یکدیگر کاملاً برابر نیستند. در این وضعیت ساختار شکل شبه مکعبی ای دارد. با این وجود طول بردار شبکه های بدست آمده و نتایج تجربی پیشین اختلافی کمتر از $0/7\%$ دارند. نتایج بدست آمده برای بردارهای a ، b و c ساختار مکعبی MAPbI_3 به ترتیب $6/28$ ، $6/22$ و $6/37$ آنگستریم می باشد.

۴-۳-۲- بهینه سازی ابعادی نانوساختارهای دوبعدی MAPbX_3 ($X= \text{Cl, Br, I}$)

همانطور که پیش از این در مقدمه به آن اشاره شد، یکی از مشکلات عمده ی ساختارهای MAPbX_3 ناپایداری آنها در دمای بالا می باشد. تحقیقات نشان داده است که ساختارهای دوبعدی این ترکیبات پایداری بالاتری نسبت به حالت کپه ی آنها دارند. نانوساختارهای دوبعدی این ترکیبات دارای فرم های گوناگونی می باشند که مهمترین آنها، نانو ساختار دو بعدی تک لایه (SL-MAPbX_3) و دیگری نانوساختار دوبعدی چندلایه (ML-MAPbX_3) می باشد. سلول واحد این نانوساختارهای دوبعدی در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.

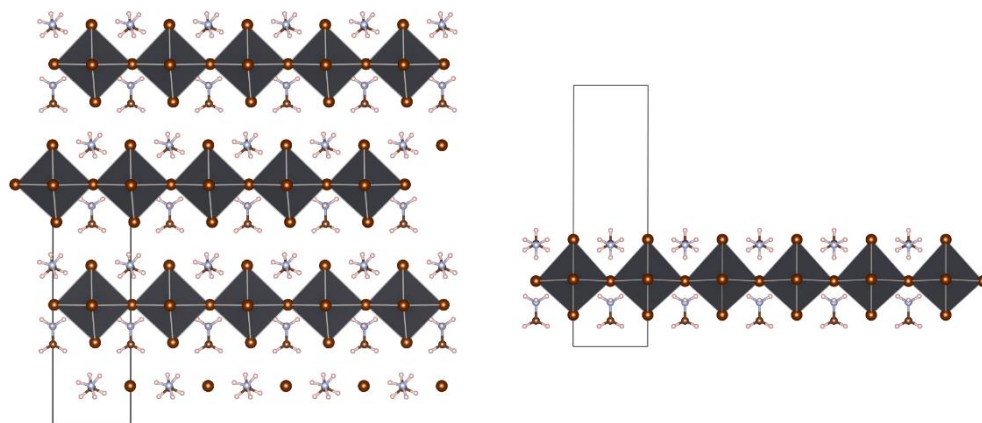
¹Two-dimensional Single-layer

²Two-dimensional Multi-layer



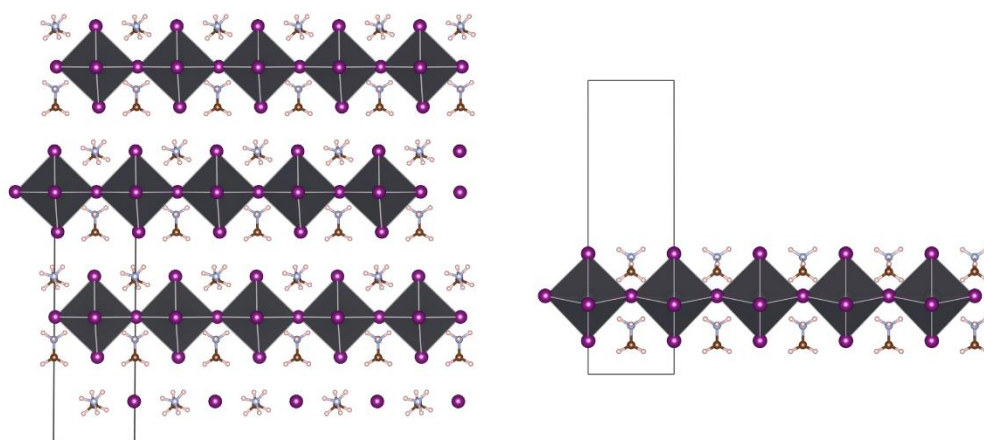
ML-MAPbCl₃

SL-MAPbCl₃



ML-MAPbBr₃

SL-MAPbBr₃



ML-MAPbI₃

SL-MAPbI₃

شکل ۴-۴: سلول واحد ساختارهای تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

در قدم نخست، این ساختارها از نظر ابعادی بهینه شدند تا طول بهینه بردار شبکه، طول بهینه پیوند ها و نحوه ی قرارگیری کاتیون های MA در این ساختارها بدست آید. طول بردارهای شبکه ها و زوایای بین آنها برای ساختارهای لایه ای (ML) و تک لایه ی (SL) $MAPbCl_3$ ، $MAPbBr_3$ و $MAPbI_3$ پس از بهینه سازی در جدول ۴-۲ گزارش شده است. همانگونه که در شکل ۴-۴ دیده می شود در ساختار لایه ای، فاصله ی لایه ها در ساختارهای لایه ای $MAPbCl_3$ ، $MAPbBr_3$ و $MAPbI_3$ به ترتیب ۳/۶۹، ۳/۶۴ و ۳/۶۹ آنگسترم بدست آمدند که تقریبا با یکدیگر برابرند. برای حالت تک لایه به منظور حذف اثر برهمکنش لایه ها بر یکدیگر، یک خلا ۱۵ آنگسترمی در بالای تک لایه ی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۲: طول بردارهای شبکه ها (\AA) و زوایای بین بردارهای ساختارهای لایه ای و تک لایه ی پروسکایتی $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)

نمونه	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	α°	β°	γ°
SL- $MAPbCl_3$	۵/۷۸	۵/۶۳	۲۰/۳۹	۸۹/۹۴	۸۴/۵۱	۸۹/۹۹
ML- $MAPbCl_3$	۵/۷۷	۵/۷۲	۱۸/۱۷	۸۹/۸۷	۷۹/۶۴	۸۸/۳۴
SL- $MAPbBr_3$	۶/۰۴	۵/۸۸	۲۰/۶۸	۸۹/۹۲	۸۵/۱۸	۹۰/۰۶
ML- $MAPbBr_3$	۶/۰۱	۵/۹۶	۱۸/۶۵	۸۹/۷۸	۸۱/۶۰	۸۸/۸۰
SL- $MAPbI_3$	۶/۴۳	۶/۲۹	۲۱/۶۰	۹۰/۰۰	۸۲/۹۶	۸۹/۹۴
ML- $MAPbI_3$	۶/۳۸	۶/۳۱	۱۹/۶۰	۸۹/۵۹	۸۳/۷۹	۸۹/۲۰

۴-۴- بررسی خواص مکانیکی

محاسبه ی ثابت های الاستیکی با دو رهیافت انرژی و تنش قابل انجام است. در رهیافت انرژی

[۸۴]، از تغییرات انرژی کل سیستم نسبت به کرنش اعمال شده بر آن استفاده می شود، در حالی که در

رهیافت تنش، که بر پایه ی قانون هوک^۱ بنا شده و توسط نیلسون^۲ [۸۵] پیشنهاد شده است، تغییرات تنش نسبت به کرنش اعمالی بر ماده مورد بررسی قرار می گیرد. کرنش اعمالی بر ماده که توسط ماتریس تغییرات^۳ تعریف می شود همانطور که پیش از این بصورت مفصل برای ساختارهای مکعبی تو ضیح داده شده است [۸۶]، به شکل زیر است:

$$J_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial a_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (3-4)$$

که بر اساس این رابطه ماتریس تغییرات (J) معرف میزان تغییرات طول (x) نسبت به طول اولیه (a) می باشد. تغییر شکل ساختار با استفاده از ماتریس تغییرات صورت می گیرد که به صورت زیر تعریف می شود [۸۷]:

$$\eta = \epsilon + \frac{1}{\nu} \epsilon \quad (4-4)$$

در این رابطه η کرنش لاگرانژی^۴ و ϵ کرنش فیزیکی^۵ نامیده می شود. از آنجایی که بین کرنش فیزیکی و ماتریس تغییرات رابطه $(J = I + \epsilon)$ برقرار است خواهیم داشت:

$$\eta = \frac{1}{\nu} (J^T J - I) \quad (5-4)$$

با استفاده از رابطه ۳-۴ در رابطه ۵-۴ داریم:

$$J_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{\nu} \sum_k \eta_{ki} \eta_{kj} + \dots \quad (6-4)$$

^۱Hooke's law

^۲O.H. Nielsen

^۳Deformation matrix

^۴Lagrangian strain

^۵Physical strain

با اعمال ماتریس تغییرات بر روی هر یک از بردارهای شبکه ی بلور، می توان ساختار تغییر یافته یا تحت بار را مدل سازی کرد. به این ترتیب، بردار شبکه های بلور تغییر یافته از رابطه $R_i = J_{ij} r_j$ بدست می آیند. اضافه بر این رابطه تانسور تنش لاگرانژی (τ) با تنش فیزیکی (σ) و کرنش فیزیکی (ϵ) بصورت زیر می باشد:

$$\tau = \det(\mathbf{1} + \epsilon) (\mathbf{1} + \epsilon)^{-1} \cdot \sigma \cdot (\mathbf{1} + \epsilon)^{-1} \quad (7-4)$$

بر اساس رابطه ی ۵ و با توجه به قانون هوک [۸۸] درایه های تانسور تنش لاگرانژی بر اساس درایه های کرنش لاگرانژی بصورت زیر بسط می یابند:

$$\begin{aligned} \tau_{ij} = & \sum_{k,l=1}^3 c_{ijkl} \eta_{kl} + \frac{1}{2!} \sum_{k,l,m,n=1}^3 c_{ijklmn} \eta_{kl} \eta_{mn} \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{k,l,m,n,o,p=1}^3 c_{ijklmnop} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{op} \\ & + \frac{1}{4!} \sum_{k,l,m,n,o,p,q,r=1}^3 c_{ijklmnopqr} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{op} \eta_{qr} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (8-4)$$

که در رابطه فوق ضرایب c به نام ثابت های الاستیکی^۱ بلور معروف هستند و درایه های تانسور تنش لاگرانژی تا جمله ی مرتبه ی ۴ ام این ضرایب الاستیکی بسط یافته اند. میان انرژی کل بلور و پارامترهای کرنش لاگرانژی رابطه زیر وجود دارد:

^۱Elastic constants

$$\begin{aligned}
E(\eta) = E(\cdot) + V. \sum_{i,j=1}^3 \tau_{ij}^{(\cdot)} \eta_{ij} + \frac{V.}{2!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 c_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} \\
+ \frac{V.}{3!} \sum_{i,j,k,l,m,n=1}^3 c_{ijklmn} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\
+ \frac{V.}{4!} \sum_{i,j,k,l,m,n,p,q=1}^3 c_{ijklmnpq} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots
\end{aligned} \tag{9-4}$$

$E(0)$ و V_0 به ترتیب معرف انرژی و حجم سلول واحد بلور مورد نظر در حالت تعادل و بدون کرنش هستند. برای ساده سازی اندیس گذاری ها از نشانه گذاری ووگت^۱ استفاده می شود که در آن هر جفت اندیس ij با یک اندیس I جایگزین می گردد:

$$\begin{bmatrix} 11 & 12 & 13 \\ & 22 & 23 \\ & & 33 \end{bmatrix}$$

ij	11	22	33	23	13	12
I	1	2	3	4	5	6

بر اساس این نشانه گذاری ها، روابط ۴-۸ و ۴-۹ به شکل زیر در می آیند:

^۱Voigt

$$\begin{aligned} \tau_I = & \sum_{J=1}^3 c_{IJ} \eta_J + \frac{1}{2!} \sum_{J,K=1}^3 c_{IJK} \eta_J \eta_K \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{J,K,L=1}^3 c_{IJKL} \eta_J \eta_K \eta_L \\ & + \frac{1}{4!} \sum_{J,K,L,M=1}^3 c_{IJKLM} \eta_J \eta_K \eta_L \eta_M + \dots \end{aligned} \quad (10-4)$$

$$\begin{aligned} E(\eta_I) = E(\cdot) + V. \sum_{I=1}^3 \tau_I^{(\cdot)} \eta_I + \frac{V.}{2!} \sum_{I,J=1}^3 c_{IJ} \eta_I \eta_J \\ + \frac{V.}{3!} \sum_{I,J,K=1}^3 c_{IJmn} \eta_I \eta_J \eta_K \\ + \frac{V.}{4!} \sum_{I,J,K,L=1}^3 c_{IJKL} \eta_I \eta_J \eta_K \eta_L + \dots \end{aligned} \quad (11-4)$$

اگر ساختار مرجع در حالت تعادل باشد و هیچ تنش بر آن وارد نشود تمامی مقادیر $\tau_a^{(\cdot)}$ صفر شده و از رابطه حذف می گردد. بر اساس این معادلات ثابت های الاستیکی مرتبه دوم (SOEC) را می توان با مشتق گرفتن از روابط ۸ و ۹ محاسبه کرد [۸۷]:

$$c_{IJ} = \left. \frac{\partial \tau_I}{\partial \eta_J} \right|_{\eta=0} \quad \text{SOEC} \quad (12-4)$$

$$c_{IJ} = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_I \partial \eta_J} \right|_{\eta=0} \quad \text{SOEC} \quad (13-4)$$

در این روابط η_I و η_J باید با هم برابر باشند، زیرا می بایستی نمودار انرژی و یا تنش را بر حسب η

رسم کنیم.

برای محاسبه ی این ضرایب در رهیافت انرژی کافی است، انرژی کل سیستم و اهلیده^۱ در هر کرنش را به کمک DFT محاسبه کرده و در نهایت نمودار تغییرات انرژی بر حسب کرنش را رسم کرد و با برازش معادلات مناسبی با نمودار انرژی بر حسب کرنش، ضرایب متناظر با هر یک از ثابت های الاستیکی را از آن استخراج نمود. همین روند در رهیافت تنش نیز قابل استفاده است، با این تفاوت که در این رهیافت می بایست نمودار تغییرات هر یک از درایه های تانسور تنش را جداگانه بر حسب کرنش رسم کرد و با برازش معادلات مناسب و حل دستگاه معادلات حاصل، ضرایب الاستیکی را استخراج نمود.

۴-۱- بررسی خواص مکانیکی فاز مکعبی ساختار کپه ای MAPbX_3 (X= Cl, Br, I)

همانگونه که پیشتر اشاره شد، ثابت های الاستیکی را می توان با بررسی تغییرات انرژی و یا تنش نسبت به کرنش تحت تاثیر ماتریس های تغییرات مختلف محاسبه کرد. در این رساله برای محاسبه ی ثابت های الاستیکی از رهیافت انرژی استفاده شده است. با اعمال تنش لاگرانژی در بازه ی ۵- تا ۵+ در صد، هیچگونه گذار فازی مشاهده نشد. به همین دلیل این بازه برای محاسبه ی ثابت های الاستیکی مناسب است. خواص مکانیکی ای مانند، مدول های یانگ،^۲ حجمی،^۳ برشی،^۴ ضریب پواسون،^۵ سرعت صوت، دمای دمای و ... با استفاده از روابط ساده ای بر اساس ضرایب SOECs محاسبه می گردد. ثابت های الاستیکی SOECs با برازش معادلات مرتبه ی ۲ با نمودار تغییرات انرژی بر اساس کرنش به کمک

^۱Relaxed

^۲Young's modulus

^۳Bulk modulus

^۴Shear modulus

^۵Poisson ratio

رابطه ۱۱ محاسبه شدند که نتایج آن، در جدول ۳-۴ گزارش شده است. به علاوه در این جدول مقادیر محاسبه شده ی پیشین به روش تئوری و تجربی نیز گزارش شده است.

جدول ۳-۴: ضرایب الاستیک مرتبه دوم ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) (واحد تمامی عددها گیگاپا سکال هستند).

Sample		PBEsol	PBE [۴۹]	Exp.
MAPbI ₃	C ₁₁	۳۰/۹	۲۷/۱	-
	C ₁₂	۷/۹	۱۱/۱	-
	C ₄₄	۳/۲	۹/۲	-
MAPbBr ₃	C ₁₁	۳۴/۹	۴۷/۲	~۳۲/۲ [۸۹] ~۳۵/۹ [۸۳]
	C ₁₂	۶/۰	۱۰/۳	~۹/۰ [۸۹] ~۱۱/۲ [۸۳]
	C ₄₄	۳/۲	۸/۱	~۳/۴ [۸۹] ~۳/۹ [۸۳]
MAPbCl ₃	C ₁₁	۳۹/۵	-	-
	C ₁₂	۵/۸	-	-
	C ₄₄	۲/۹	-	-

برای آنکه این نتایج قابل اعتماد باشد تست شاخص پایداری الاستیکی بورن^۱ [۹۰] مورد استفاده قرار گرفته و بر اساس آن تمامی این ثابت های الاستیکی کنترل شده اند. چهار شاخص پایداری الاستیکی بورن برای سیستم های مکعبی به قرار زیر اند:

^۱Born elastic stability criteria

$$C_{11} > 0. \quad C_{11} - C_{12} > 0. \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad C_{44} > 0 \quad (14-4)$$

مطابق جدول ۳-۴ SOECs های تقریب PBESol کوچکتر از SOECs های متناظر خود در تقریب PBE [۴۹] می باشند.

بر اساس ثابت های الاستیکی محاسبه شده می توان مدول های یانگ، حجمی، برشی را محاسبه کرد. با توجه به رهیافت ووگت [۹۱]، مدول حجمی و برشی بر اساس SOECs به قرار زیر محاسبه می گردند:

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (15-4)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (16-4)$$

با توجه به تقارن های بلوری ساختارهای مکعبی این روابط بصورت زیر خلاصه می شوند:

$$B_V = \frac{1}{3} [C_{11} + 2C_{12}] \quad (17-4)$$

$$G_V = \frac{1}{5} [C_{11} - C_{12} + 3C_{44}] \quad (18-4)$$

با استفاده از مدول حجمی و برشی، می توان مدول یانگ و ضریب پواسون را محاسبه کرد:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (19-4)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (20-4)$$

مقادیر مدول یانگ، حجمی، برشی و ضریب پواسون ساختارهای مورد بررسی در این کار و نیز کارهای نظری و تجربی دیگران در جدول ۴-۴ گزارش شده است. همانگونه که مشاهده می شود نتایج بدست آمده با تقریب PBESol با مقادیر تجربی همخوانی بسیار خوبی دارند. علاوه بر این، نتایج نشان می

دهند که با افزایش شعاع هالوژن ها پارامترهای مکانیکی با کاهش روبرو هستند. بدین ترتیب روند تغییرات مدول یانگ ($E_I < E_{Br} < E_{Cl}$)، مدول حجمی ($B_I < B_{Br} < B_{Cl}$) و مدول برشی ($G_I < G_{Br} < G_{Cl}$) با کاهش شعاع هالوژن ها ($R_{Cl} < R_{Br} < R_I$) کاهش می یابند.

جدول ۴-۴: مدول های یانگ، حجمی، برشی، ضریب پوآسون، و ثابت شکل پذیری فاز مکعبی ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)

نمونه		PBEsol	PBE [۴۹]	Exp.
MAPbI ₃	E	۱۷/۲	۲۲/۲	-
	B	۱۵/۶	۱۶/۴	-
	G	۶/۵	۸/۷	-
	v	۰/۳۱	۰/۲۸	-
	B/G	۲/۴۸	۱/۸۸	-
MAPbBr ₃	E	۲۰/۳	۲۹/۱	۱۵/۶-۱۷/۷ [۵۰] ۱۹/۶ [۹۲] ۲۸/۳ [۸۹]
	B	۱۵/۹	۲۲/۶	۱۵/۶ [۹۲] ۱۶/۸ [۸۹]
	G	۷/۸	۱۰/۴	۷/۶ [۹۲]
	v	۰/۲۸	۰/۲۹	۰/۳۷ - ۰/۲۲ [۸۹]
	B/G	۲/۰۳	۲/۱۷	۲/۰۵ [۹۲]
MAPbCl ₃	E	۲۱/۹	-	۱۹/۸ - ۱۷/۴ [۵۰]
	B	۱۷/۰	-	-
	G	۸/۵	-	-
	v	۰/۲۸	-	-
	B/G	۲/۰۱	-	-

به علاوه مدول حجمی مجموعه ی این ساختارها از نمونه های هیبرید هالید های مبتنی بر قلع نیز کمتر بوده ($B = ۲۶/۲ \sim ۲۲/۲$ GPa) [۴۹] و به علاوه حتی از $CsSnI_3$ ($B = ۱۸/۳۳$) [۹۳] نیز کمتر می

باشند. از آنجایی که تراکم پذیری^۱ نسبت معکوسی با مدول حجمی دارد و کمترین مدول حجمی نیز مربوط به ترکیبات ید دار می باشد و در نتیجه این ترکیب تراکم پذیری بسیار بالایی خواهد داشت و بسیار انعطاف پذیرتر می باشد. به همین دلیل MAPbI_3 می تواند ناهمواری های احتمالی زیرلایه و تنش های ناشی از عدم تطابق ناشی از انبساط های دمایی آن را بهتر تحمل کند بدون آنکه از سطح کنده شود. در مقابل، مقاومت مکانیکی این ساختارها در مقایسه با ویفرهای سیلیکونی (از مرتبه 0.2 GPa [۹۴]) که برای ساخت سلول های خورشیدی سیلیکونی استفاده می شود 100 برابر بیشتر است و یا نسبت به انعطاف پذیرترین سلول های خورشیدی پلیمری (از مرتبه $0.17 \text{ GPa} - 0.18 \text{ GPa}$ [۹۵]) $12-25$ برابر بیشتر است، از این رو جهت ساخت سلولهای خورشیدی انعطاف پذیر بسیار مناسب می باشند.

همانگونه که پاو^۲ گفته است [۹۶]، نسبت مدول حجمی به مدول برشی (B/G) میزان چکش خواری^۳ (شکل پذیری) یا شکنندگی^۴ ماده را نشان می دهند. اگر نسبت $B/G > 1/75$ باشد ماده شکل پذیر بوده، اما اگر کمتر از این مقدار باشد، ماده ترد و شکننده خواهد بود [۹۶]. نسبت B/G با تقریب PBEsol برای I, Br و Cl به ترتیب $2/48$ ، $2/03$ و $3/10$ بدست آمد که نشان از میزان شکل پذیری بالای این ترکیبات داشته، به علاوه گویای این نکته است که با وجود تراکم پذیری بالای MAPbI_3 نسبت به دو ترکیب دیگر، قابلیت شکل پذیری بیشتری نیز دارد. به علاوه در میان این سه ترکیب، MAPbCl_3 کمترین قابلیت شکل پذیری را از خود نشان می دهد. در مقایسه با CZTS که میزان B/G برابر $2/28$ داشته [۹۷] و شکل پذیری کمتری نسبت به هر سه ی این ترکیب ها دارد و برتری ترکیبات هیبرید هالیدپروسکایتی نسبت به سلول های خورشیدی مبتنی بر CZTS آشکار می شود.

^۱Compressibility

^۲Pugh

^۳Ductile

^۴Brittle

علاوه بر اطلاعات گزارش شده در جدول ۴-۴، با استفاده از ضرایب SOECs می توان پارامترهایی از قبیل سرعت صوت، دمای دبای را نیز محاسبه کرد. دمای دبای ارتباط نزدیکی با ثابت های الاستیکی، گرمای ویژه^۱ و نقطه ی ذوب دارد. در دماهای پایین دمای دبای را می توان با استفاده از ثابت های الاستیکی بدست آورد. یکی از روش های بسیار معمول در محاسبه ی دمای دبای مواد، تخمین آن بر اساس سرعت صوت^۲ آذر ماده می باشد که با رابطه ی زیر محاسبه می گردد [۴۹]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (21-4)$$

در این رابطه h ثابت پلانک، k ثابت بولتزمن، N_A عدد آووگادرو، n تعداد اتم ها در مولکول، M جرم مولکول و ρ چگالی است. v_m که سرعت صوت میانگین می باشد بصورت تقریبی به کمک روابط زیر محاسبه می گردد [۴۹]:

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (22-4)$$

$$v_l = \sqrt{(B + \frac{4}{3}G)/\rho} \quad (23-4)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (24-4)$$

از معادلات ۲۲-۴ و ۲۳-۴ به ترتیب سرعت برشی (v_t) و سرعت فشاری (v_l) محاسبه می شوند. دمای دبای گویای میانگین قدرت پیوند های شیمیایی ساختارها می باشد. از جدول ۴-۵ مشاهده می

^۱Specific heat

^۲Sound velocity

شود که دمای دبای فاز مکعبی ساختارهای MAPbX_3 بین ۱۸۰ تا ۲۶۰ کلوین می باشد. این مقادیر بسیار کوچکتر از اکثر ساختارهای معدنی بوده و نزدیک به دمای دبای ساختارهای آلی می باشد.

جدول ۴-۵: سرعت صوت طولی، عرضی، سرعت صوت میانگین و دمای دبای محاسبه شده برای ساختارهای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$)

نمونه		PBEsol	PBE [۴۹]
MAPbI ₃	θ_D (K)	۱۸۰	۱۷۵
	v_t (m/s)	۱۲۵۷	۱۴۵۵
	v_l (m/s)	۲۴۲۵	۲۶۱۲
	v_m (m/s)	۱۶۷۰	۱۶۲۰
MAPbBr ₃	θ_D (K)	۲۱۶	۲۱۹
	v_t (m/s)	۱۴۳۴	۱۶۹۹
	v_l (m/s)	۲۶۲۶	۳۰۹۹
	v_m (m/s)	۱۸۸۳	۱۸۹۴
MAPbCl ₃	$(K)\theta_D$	۲۶۰	-
	v_t (m/s)	۱۶۵۱	-
	v_l (m/s)	۳۰۱۴	-
	v_m (m/s)	۲۱۶۶	-

بطور کلی، خواص الاستیکی ساختارهای MAPbX_3 وابستگی شدیدی به عنصر X و پیوند Pb-X داشته است و روند تغییرات خواص الاستیک این ساختار با تغییر هالوزن (X) تغییر می یابد.

۴-۴-۱-۱- منحنی تنش- کرنش

نمودارهای تنش^۱ P-K مرتبه دوم (PK2) محاسبه شده به کمک تئوری تابعی چگالی و با تقریب PBEsol با توجه به تطابق بهتر خروجی ها با مقادیر تجربی، در بازه ی کرنش های معینی در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.

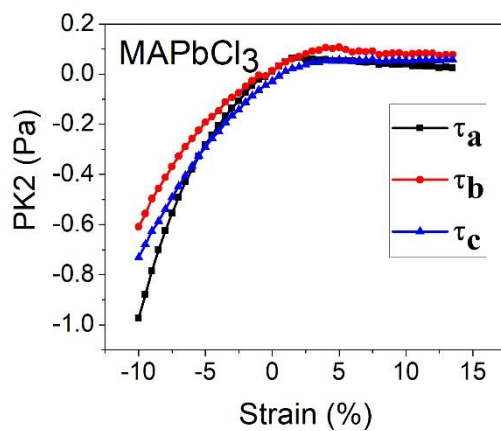
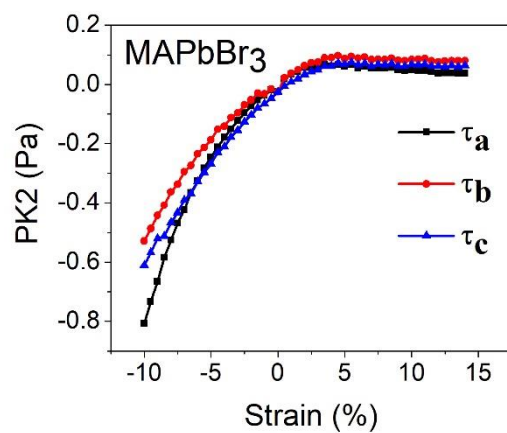
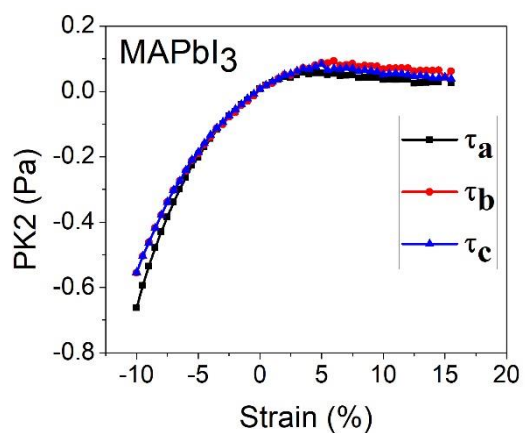
این نمودارها تحت تنش سه محوره که ناشی از ماتریس تغییرات مکعبی بر مواد مورد بررسی اعمال شده است رسم شده اند. به بیشترین تنشی که ماده می تواند در حین کشیده شدن تحمل کند، مقاومت بیشینه ی ماده گفته می شود که آن را می توان از نمودار تنش-کرنش اعمالی بر آن بدست آورد. به کرنش متناظر با بیشترین تنش^۲؛ بیشترین کرنش^۳ می گویند. این کرنش بحرانی ماده ی ایده آل همواره از بیشترین کرنش قابل تحمل ماده در حالت های غیر ایده آل مانند نوسانات گرمایی و یا وجود نقص های بلوری بیشتر می باشد. لذا ماده در وضعیت هایی فراتر از بیشترین کرنش شبه-پایدار نبوده و به راحتی تحت عواملی مانند تقص های بلوری، نقص تهی جایی^۴؛ نوسانات گرمایی فرو خواهد ریخت. در نتیجه می توان گفت که تنها اطلاعاتی که در ناحیه ی بیشترین کرنش قرار دارند، معنی فیزیکی دارند. علاوه بر این، بیشترین کرنش گویای قدرت ذاتی پیوند های ساختار نیز می باشد.

^۱Piola-Kirchhoff

^۲Ultimate stress

^۳Ultimate strain

^۴Vacancy



شکل ۴-۵: نمودار تنش-کرنش محاسبه شده برای ساختارهای کپه ای ساختارهای MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

مقدار کرنش بی‌شینه و تنش بی‌شینه برای ترکیبات $MAPbI_3$ و $MAPbBr_3$ ، $MAPbCl_3$ به ترتیب در جدول ۴-۶ گزارش شده‌اند. به روشنی از نمودار PK2 و شیب تغییرات آن مشاهده می‌شود که کرنش فشاری افزایش شدیدتری را در تنش نسبت به کرنش کششی ایجاد می‌کند. همانطور که دیده می‌شود در نمودارهای PK2 این ساختارها مقدار تنش در کرنش فشاری ۵- درصد تقریباً دو برابر تنش در کرنش کششی ۱۰+ درصد است. باید اشاره کرد که تنش فشاری بیش از ۱۰ درصد با توجه به شیب زیاد تغییرات تنش، از نظر فیزیکی قابل دستیابی نبوده و ساختار تحت این تنش‌ها ناپایدار می‌باشد، به همین دلیل کرنش‌های بیش از ۱۰- درصد بررسی نشده‌اند. همانگونه که در جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود بیشترین کرنش متناظر با بیشترین تنش وارد بر ماده برای ترکیبات برم دار و کلردار (۵%~) بیشتر از ترکیب ید دار (۳%~) می‌باشد.

از آنجایی که کرنش بحرانی ماده‌ی ایده‌آل همواره از بیشترین کرنش قابل تحمل ماده در حالت‌های غیر ایده‌آل مانند تغییرات گرمایی و یا وجود نقص‌های بلوری بیشتر است همین عامل یکی از دلایل پایداری بیشتر ترکیبات برم دار و کلردار نسبت به ترکیب ید دار می‌باشد. به همین دلیل و در راستای افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه‌ی این ترکیبات از ترکیب $I_{1-x}Br_x$ و $I_{1-x}Cl_x$ به منظور افزایش پایداری اینگونه سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود.

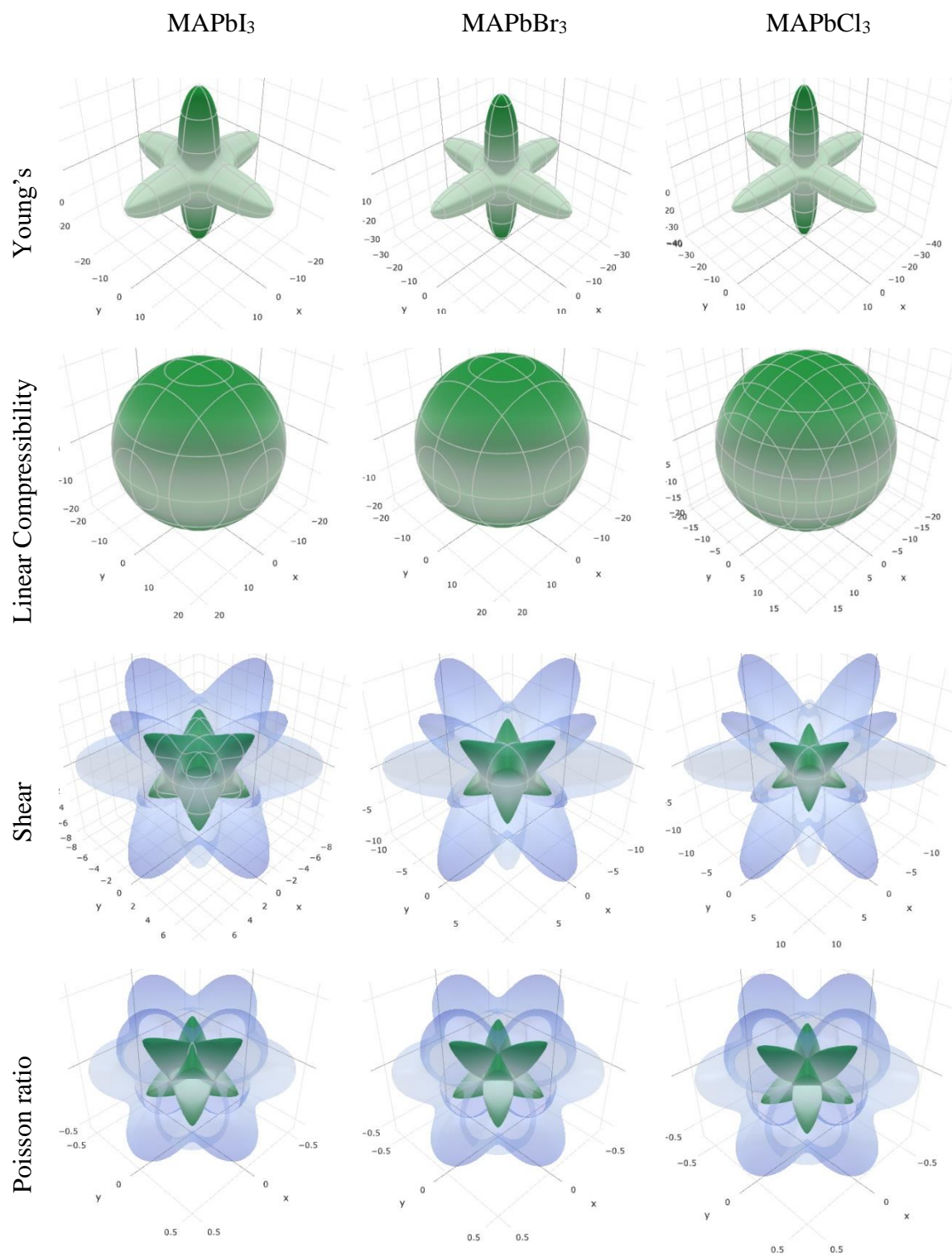
^۱Ultimate Strain

^۲Ultimate Stress

جدول ۴-۶: مقادیر تنش بیشینه و کرنش بیشینه محاسبه شده از نمودار PK2 ساختارهای کپه ای MAPbX_3 (X=Cl, Br, I).
I)

	MAPbI ₃	MAPbBr ₃	MAPbCl ₃
τ_a^u (Pa)	۰/۰۵۸۱	۰/۰۶۸۳	۰/۰۶۴۴
η_a^u	۳/۵ %	۳/۵ %	۲ %
τ_b^u (Pa)	۰/۰۹۳۱	۰/۰۹۷۳	۰/۱۰۶۸
η_b^u	۶ %	۴/۵ %	۵ %
τ_c^u (Pa)	۰/۰۸۳۲	۰/۰۷۴۸	۰/۰۵۶۹
η_c^u	۵ %	۵/۵ %	۵ %

نمودار سه بعدی مدول یانگ، تراکم پذیری (معکوس مدول حجمی)، مدول برشی و ضریب پواسون در شکل ۴-۶ رسم شده است. تراکم پذیری این ساختارها شکل کروی داشته و گویای همسانگرد بودن این پارامتر می باشد. در حالی که مدول یانگ در راستاهای محوری، راستای پیوندهای Pb-X-Pb (X=Cl, Br, I) مقدار بیشتری داشته و ماده در راستای پیوندهای Pb-X-Pb سخت تر است. نمودارهای سه بعدی مدول برشی و ضریب پواسون نیز گویای ناهمسانگردی این پارامترها در ساختارهای کپه ای MAPbX_3 (X=Cl, Br, I) می باشد.



شکل ۴-۶: نمودار سه بعدی مدول یانگ، تراکم پذیری (معکوس مدول حجمی)، مدول برشی و ضریب پواسون ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$)

۴-۲- بررسی خواص مکانیکی نانو ساختار های دو بعدی MAPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$)

در ادامه به بررسی خواص مکانیکی نانوساختارهای دوبعدی لایه ای و تک لایه ای ترکیبات MAPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) پرداخته شده است. از آنجایی که ساختارهای دو بعدی این ترکیبات شبه-راست گوشه بوده و بردار c آنها کمی از حالت عمودی خارج شده است، لذا از تقارن سه میلی برای محاسبات خواص مکانیکی استفاده شد. ماتریس ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم برای تقارن سه میلی به صورت زیر می باشد [۸۷]:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

از آنجایی که ساختار دارای کمترین تقارن های ممکن است، دارای ۲۱ ثابت الاستیک مرتبه ی دوم مستقل می باشد. برای محاسبه ی این ثابت های الاستیک، می بایست از ۲۱ ماتریس تغییر شکل برای انجام محاسبات نرم افزاری و آنالیز عددی نتایج استفاده کرد. شکل کلی این ماتریس های تغییر شکل و لیست آنها در جدول ۴-۷ گزارش شده است. تمامی این محاسبات به کمک نرم افزار الاستیک انجام شده است و این ماتریس ها به شکل زیر تعریف می شوند:

$$D_i = \begin{bmatrix} \eta_1 & \eta_6 & \eta_5 \\ & \eta_2 & \eta_4 \\ & & \eta_3 \end{bmatrix}$$

جدول ۴-۷: جدول ماتریس تغییرات D2-D22 مطابق ماتریس های تغییرات نرم افزار الاستیک برای محاسبه ی ۲۱ ثابت الاستیک مرتبه ی دوم ساختارهای سه میلی [۸۷].

D_i	η_1	η_2	η_3	η_4	η_5	η_6
D2	η	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
D3	\cdot	η	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
D4	\cdot	\cdot	η	\cdot	\cdot	\cdot
D5	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	\cdot	\cdot
D6	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	\cdot
D7	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	۲η
D8	η	η	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
D9	η	\cdot	η	\cdot	\cdot	\cdot
D10	η	\cdot	\cdot	۲η	\cdot	\cdot
D11	η	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	\cdot
D12	η	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	۲η
D13	\cdot	η	η	\cdot	\cdot	\cdot
D14	\cdot	η	\cdot	۲η	\cdot	\cdot
D15	\cdot	η	\cdot	\cdot	۲η	\cdot
D16	\cdot	η	\cdot	\cdot	\cdot	۲η
D17	\cdot	\cdot	η	۲η	\cdot	\cdot
D18	\cdot	\cdot	η	\cdot	۲η	\cdot
D19	\cdot	\cdot	η	\cdot	\cdot	۲η
D20	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	۲η	\cdot
D21	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	\cdot	۲η
D22	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	۲η	۲η

نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار لایه ای MAPbCl_3 در ماتریس زیر

درج شده است:

$$\begin{bmatrix} 31.5 & 7.7 & 7.6 & 0.5 & 3.4 & 0.2 \\ & 42.9 & 8.2 & 2.2 & 0.7 & 0.0 \\ & & 19.0 & 3.7 & 2.7 & 1.9 \\ & & & 3.8 & 1.8 & 0.3 \\ & & & & 2.8 & 1.2 \\ & & & & & 2.8 \end{bmatrix}$$

نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار تک لایه MAPbCl_3 به قرار زیر

است:

$$\begin{bmatrix} 16.9 & 4.2 & 5 & -0.1 & 0.4 & 0 \\ & 22.3 & 1.8 & 0.2 & 0.7 & 0.3 \\ & & 7.6 & -0.4 & -0.6 & -0.1 \\ & & & 1.3 & 0.4 & 0.5 \\ & & & & 1.4 & 0.4 \\ & & & & & 1 \end{bmatrix}$$

نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار لایه ای MAPbBr_3 :

$$\begin{bmatrix} 30.4 & 9.6 & 7.9 & 0.4 & 2.1 & -0.2 \\ & 39.9 & 8.4 & 0.9 & 0.5 & -0.5 \\ & & 24.9 & 2.7 & 1.3 & 0.4 \\ & & & 3.7 & 1.1 & 0.3 \\ & & & & 3.9 & 0.4 \\ & & & & & 2.7 \end{bmatrix}$$

نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار تک لایه MAPbBr_3 :

$$\begin{bmatrix} 16.7 & 3.6 & 1.9 & -0.7 & -0.1 & -0.3 \\ & 19.5 & 1.7 & 0.1 & 0.4 & 0.2 \\ & & 8.2 & -0.7 & -1.3 & -0.3 \\ & & & 1.9 & 0.1 & 0.1 \\ & & & & 1.9 & 1.1 \\ & & & & & 1.2 \end{bmatrix}$$

نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار لایه ای MAPbI_3 :

$$\begin{bmatrix} 26.5 & 4.8 & 4.6 & 0.6 & 1.4 & 0.1 \\ & 35.3 & 6.7 & 1.3 & 0.2 & -0.8 \\ & & 23.4 & 2.1 & 0.7 & 0.5 \\ & & & 3.1 & 0.8 & 0.4 \\ & & & & 3.5 & 0.3 \\ & & & & & 2.3 \end{bmatrix}$$

و در نهایت نتایج بدست آمده برای ضرایب الاستیک مرتبه ی دوم ساختار تک لایه MAPbI₃ به

صورت زیر بدست آمده است:

$$\begin{bmatrix} 13.2 & 2.4 & 0.5 & -0.6 & 0 & -0.4 \\ & 14.7 & 1 & 0.1 & 0.3 & 0.1 \\ & & 6.7 & -0.5 & -0.9 & -0.4 \\ & & & 1.5 & 0 & 0.1 \\ & & & & 1.5 & 0.1 \\ & & & & & 1.1 \end{bmatrix}$$

لازم به ذکر است که تمامی این ضرایب به کمک نرم افزار الات^۱مورد آنالیز قرار گرفته اند تا ضمن

بررسی همسانگردی و یا ناهمسانگردی پارامترهای مکانیکی، پایداری ساختار نیز از نظر مکانیکی بر اساس

شرط برن بررسی شود. به منظور امکان مقایسه هرچه بهتر این نتایج، تمامی ضرایب این ترکیبات در

جدول ۴-۸ درج شده اند. بطور میانگین ضرایب الاستیک ساختارهای تک لایه و چند لایه با افزایش شعاع

هالوژن در ترکیباتشان، کاهش می یابند. همچنین، ضرایب الاستیک ساختارهای تک لایه تقریباً دوبرابر

کوچکتر از ساختارهای لایه ای هستند. این بندان معناست که ساختارهایی که دارای اتم ید در

ساختارهایشان هستند نسبت به ساختارهای مشابه کلر و برم دار، نرم تر و سختی کمتری خواهند داشت.

همچنین با کاهش تعداد لایه ها و محدود شدن تعداد لایه های به یک لایه، سختی ماده به کمتر از نصف

کاهش می یابد.

^۱Elate

جدول ۴-۸: جدول ضرایب مرتبه دوم ساختارهای لایه ای و تک لایه ی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$). تمامی واحد ها گیگاپاسکال می باشند.

C_{ii}	ML			SL		
	MAPbCl_3	MAPbBr_3	MAPbI_3	MAPbCl_3	MAPbBr_3	MAPbI_3
C_{11}	۳۱/۵	۳۰/۴	۲۶/۵	۱۶/۹	۱۶/۷	۱۳/۲
C_{22}	۴۲/۹	۳۹/۹	۳۵/۳	۲۲/۳	۱۹/۵	۱۴/۷
C_{33}	۱۹/۰	۲۴/۹	۲۳/۴	۷/۶	۸/۲	۶/۷
C_{44}	۳/۸	۳/۷	۳/۱	۱/۳	۱/۹	۱/۵
C_{55}	۲/۸	۳/۹	۳/۵	۱/۴	۱/۹	۱/۵
C_{66}	۲/۸	۲/۷	۲/۳	۱/۰	۱/۲	۱/۱
C_{12}	۷/۷	۹/۶	۴/۸	۴/۲	۳/۶	۲/۴
C_{13}	۷/۶	۷/۹	۴/۶	۵/۰	۱/۹	۰/۵
C_{14}	۰/۵	۰/۴	۰/۶	-۰/۱	-۰/۷	-۰/۶
C_{15}	۳/۴	۲/۱	۱/۴	۰/۴	-۰/۱	۰/۰
C_{16}	۰/۲	-۰/۲	۰/۱	۰/۰	-۰/۳	-۰/۴
C_{23}	۸/۲	۸/۴	۶/۷	۱/۸	۱/۷	۱
C_{24}	۲/۲	۰/۹	۱/۳	۰/۲	۰/۱	۰/۱
C_{25}	۷/۰	۰/۵	۰/۲	۰/۷	۰/۴	۰/۳
C_{26}	۰/۰	-۰/۵	-۰/۸	۰/۳	۰/۲	۰/۱
C_{34}	۳/۷	۲/۷	۲/۱	-۰/۴	-۰/۷	-۰/۵
C_{35}	۲/۷	۱/۳	۰/۷	-۰/۶	-۱/۳	-۰/۹
C_{36}	۱/۹	۰/۴	۰/۵	-۰/۱	-۰/۳	-۰/۴
C_{45}	۱/۸	۱/۱	۰/۸	۰/۴	۰/۱	۰/۰
C_{46}	۰/۳	۰/۳	۰/۴	۰/۵	۰/۱	۰/۱
C_{56}	۱/۲	۰/۴	۰/۳	۰/۴	۱/۱	۰/۱

در ادامه با استفاده از روابط ۴-۱۵، ۴-۱۶، ۴-۱۹ و ۴-۲۰ بر اساس ضرایب الاستیک بدست آمده،

پارامترهای مکانیکی ای مانند مدول یانگ، بالک، برشی، ضریب پوآسون و ثابت شکل پذیری این

ساختارهای دوبعدی محاسبه شده اند (جدول ۴-۹).

جدول ۴-۹: مدول های یانگ، حجمی، برشی (واحد گیگاپاسکال)، ضریب پوآسون، و ثابت شکل پذیری ساختارهای دو بعدی لایه ای و تک لایه ای $MAPbX_3$ (X=Cl, Br, I)

نمونه		PBEsol	نمونه		PBEsol
ML-MAPbI ₃	E	۱۶/۴۷	SL-MAPbI ₃	E	۷/۱۴
	B	۱۳/۰۴		B	۴/۷۱
	G	۶/۳۸		G	۲/۸۶
	v	۰/۲۸		v	۰/۲۴
	B/G	۲/۰۴		B/G	۱/۶۴
ML-MAPbBr ₃	E	۱۷/۶۵	SL-MAPbBr ₃	E	۸/۸۷
	B	۱۶/۳۲		B	۶/۵۴
	G	۶/۶۹		G	۳/۴۸
	v	۰/۳۲		v	۰/۲۷
	B/G	۲/۴۳		B/G	۱/۸۷
ML-MAPbCl ₃	E	۱۷/۲۴	SL-MAPbCl ₃	E	۸/۲۶
	B	۱۵/۶		B	۷/۶۴
	G	۶/۵۵		G	۳/۱۳
	v	۰/۳۱		v	۰/۳۲
	B/G	۲/۳۸		B/G	۲/۴۴

مشابه روند تغییرات ضرایب الاستیکی، این پارامترهای مکانیکی نیز با افزایش شعاع هالوژن ها از کلر به سمت ید، با کاهش روبرو هستند. بدین ترتیب ترکیباتی که در ساختار خود ید دارند، دارای کمترین مقدار این پارامترهای مکانیکی می باشند. همچنین پارامترهای مکانیکی مربوط به ساختارهای تک لایه کمتر از نصف پارامترهای مکانیکی ساختارهای چندلایه می باشند. بدین ترتیب ساختار تک لایه $S\text{-MAPbI}_3$ دارای ضعیف ترین پارامترهای مکانیکی می باشد.

همانگونه که پیش از این در بخش خواص مکانیکی حالت کپه ای اشاره شده بود، طبق گفته پائو [۹۶]، با توجه به مقدار B/G که میزان شکل پذیری یا شکنندگی ماده را نشان می دهد به استثنای ساختار تک لایه $SL\text{-MAPbI}_3$ سایر ساختارها همگی شکل پذیر هستند. با وجود آنکه ساختارهای لایه ای ید و برم دار از ساختار تک لایه ی خود شکل پذیرتر می باشند اما ساختار تک لایه ی کلر ($B/G=2/44$)، نسبت به ساختار لایه ای آن ($B/G=2/38$)، شکل پذیرتر است.

بدین ترتیب از آنجایی که استحکام مکانیکی ساختارهای کلر دار، از مشابه های ید و برم دار خود، بهتر است، به عنوان آرایش مناسب تر به منظور افزایش استحکام و پایداری ماده ی جاذب سلول های خورشیدی مبتنی بر ساختارهای دوبعدی MAPbX_3 می توانند ماده ی مناسبتری در ترکیب با ساختارهای ید دار باشند. چرا که ساختارهای کلر دار دارای گاف انرژی مناسبی به منظور استفاده در این سلولهای خورشیدی نمی باشند. اما ساختارهای ید دار دارای گاف انرژی بسیار بهتری هستند.

در ادامه شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای و تک لایه ی MAPbX_3 رسم شده اند تا همسانگردی یا ناهمسانگردی این پارامترها بررسی گردد (شکل های ۴-۷ تا ۴-۱۲).

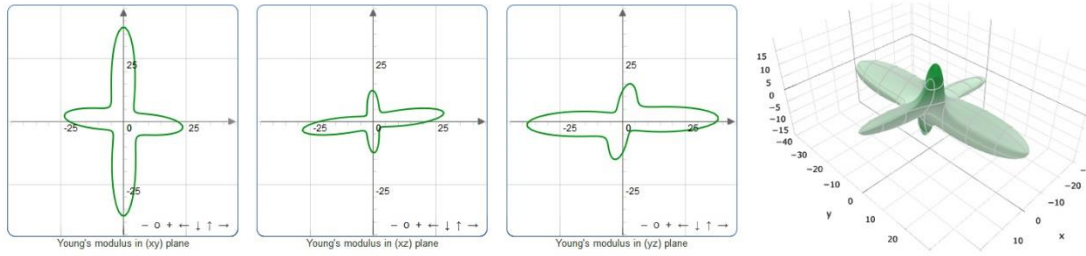
نتایج شکل های سه بعدی رسم شده گویای ناهمسانگرد بودن پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای و تک لایه ی MAPbX_3 می باشند. مدول یانگ این ساختارها همگی در راستای بردارهای شبکه

بیشترین مقدار را دارند. به منظور درک بیشتر نسبت به ناهمسانگردی پارامترهای مکانیکی این ساختارها نتایج مربوط به بیشینه و کمینه ی این پارامترها در جداول ۴-۱۰ درج شده است.

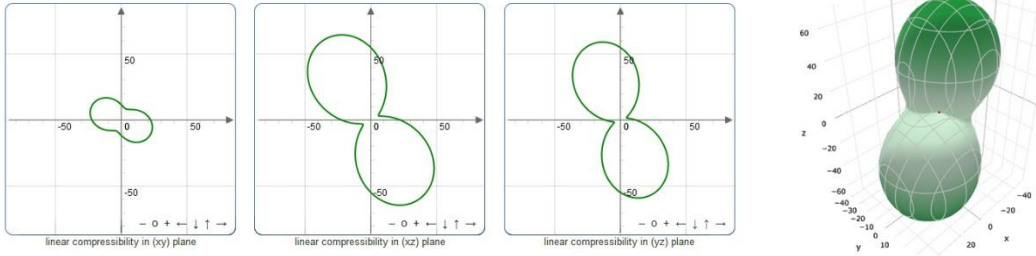
جدول ۴-۱۰: بیشینه و کمینه مدول یانگ، تراکم پذیری خطی، مدول برشی (واحد گیگاپاسکال) و ضریب پواسون ساختارهای دو بعدی لایه ای و تک لایه $MAPbX_3$ (X=Cl, Br, I).

نمونه	مدول یانگ		تراکم پذیری خطی		مدول برشی		ضریب پواسون	
	E_{min} GPa	E_{max} GPa	β_{min} TPa^{-1}	β_{max} TPa^{-1}	G_{min} GPa	G_{max} GPa	ν_{min}	ν_{max}
SL-MAPbCl ₃	۱/۹۴	۲۰/۸۶	۵/۲۴	۱۲۱/۴۳	۰/۶۱	۶/۹۶	-۰/۳۸	۰/۹۸
SL-MAPbBr ₃	۳/۴۹	۱۸/۳۲	۲۲/۲۲	۱۴۶/۱۵	۱/۱۶	۷/۲۴	-۰/۱۲	۰/۸۰
SL-MAPbI ₃	۲/۷۹	۱۴/۰۴	۲۱/۰۱	۱۸۷/۹۴	۱/۰۴	۵/۸۰	-۰/۲۰	۰/۷۹
ML-MAPbCl ₃	۲/۳۸	۳۸/۵۳	۵/۸۸	۷۲/۹۷	۰/۸۴	۱۴/۶۳	-۰/۷۶	۱/۷۳
ML-MAPbBr ₃	۶/۹۴	۳۵/۳۳	۷/۵۵	۴۲/۱۳	۲/۵۲	۱۲/۶۲	-۰/۰۲	۰/۹۱
ML-MAPbI ₃	۶/۵۰	۳۳/۰۱	۷/۸۳	۴۸/۴۷	۲/۰۸	۱۲/۸۵	-۰/۰۵	۰/۸۸

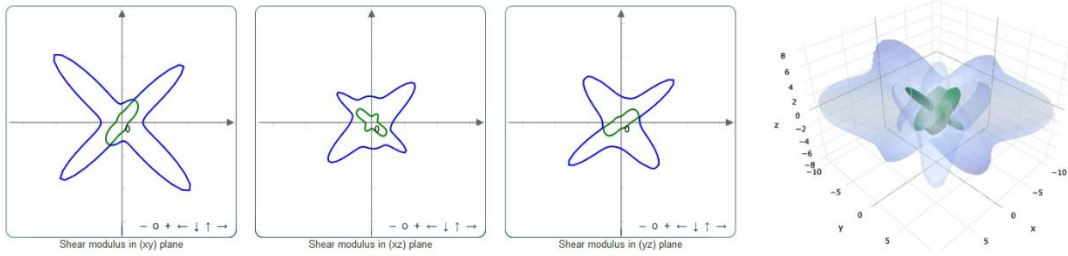
Young's



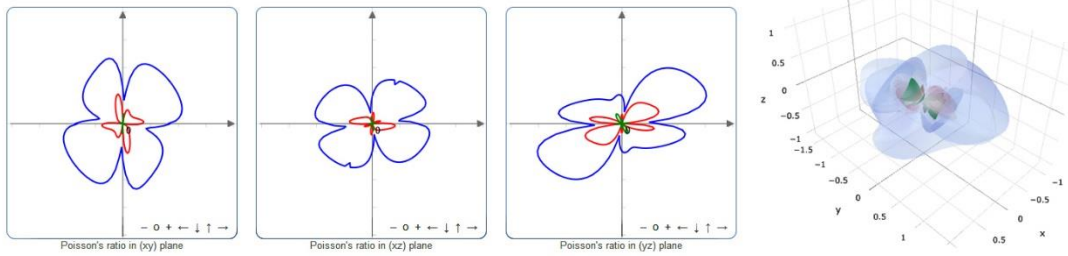
Linear Compressibility



Shear

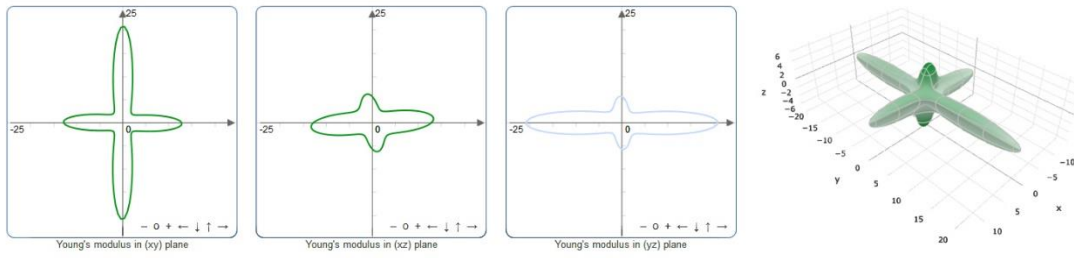


Poisson ratio

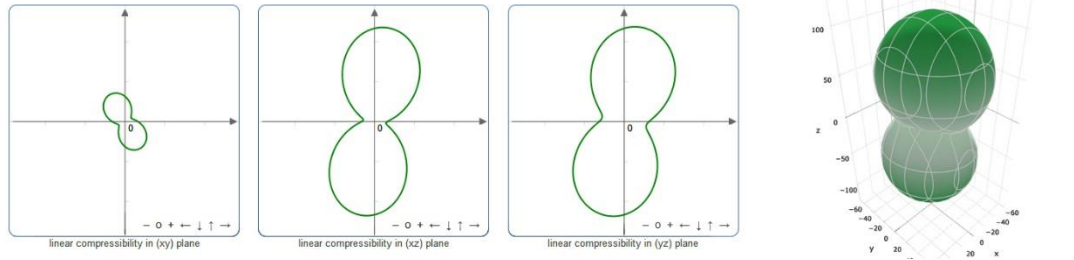


شکل ۴-۷: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbCl_3 .

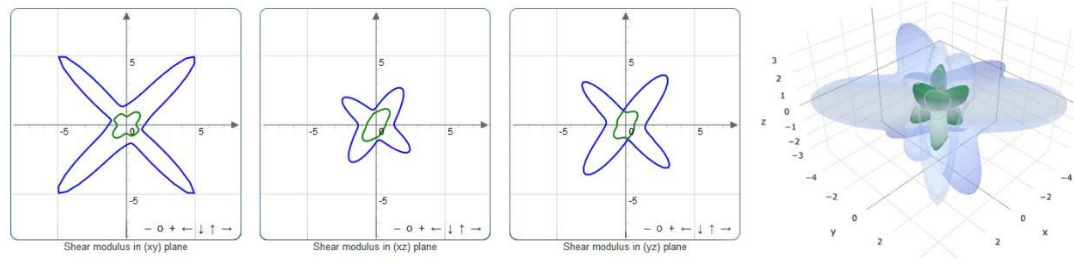
Young's



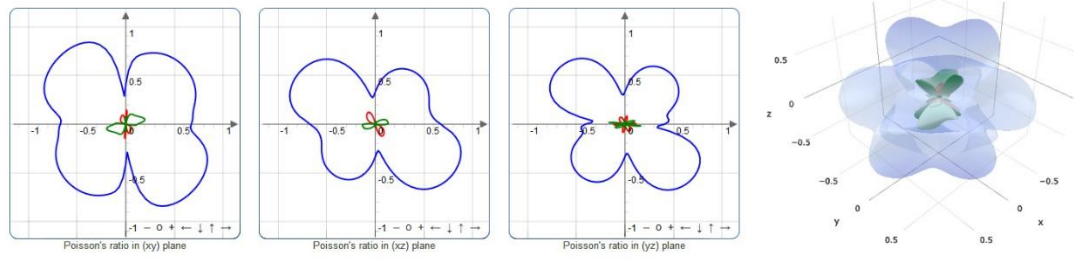
Linear Compressibility



Shear

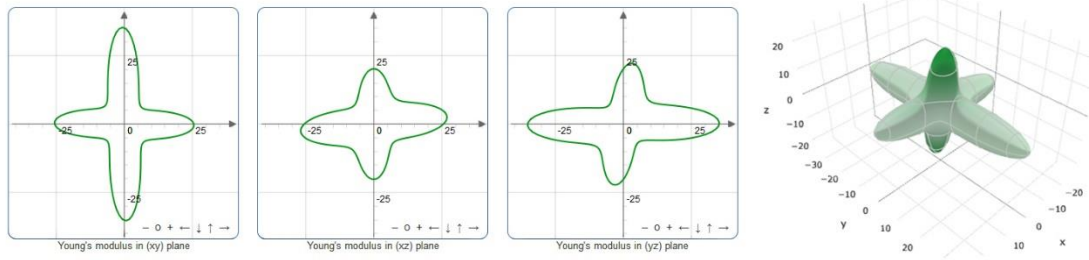


Poisson ratio

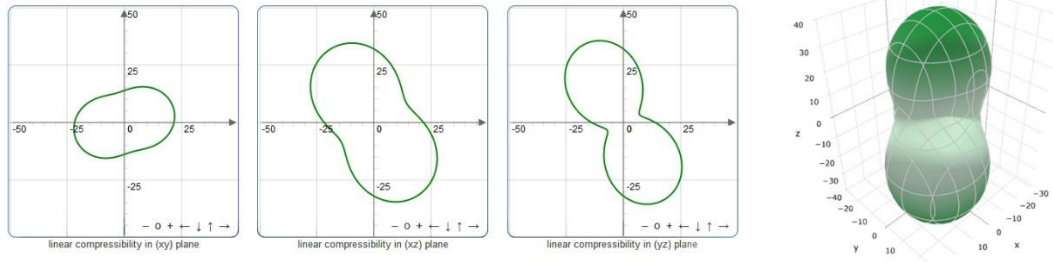


شکل ۴-۸: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbCl_3 .

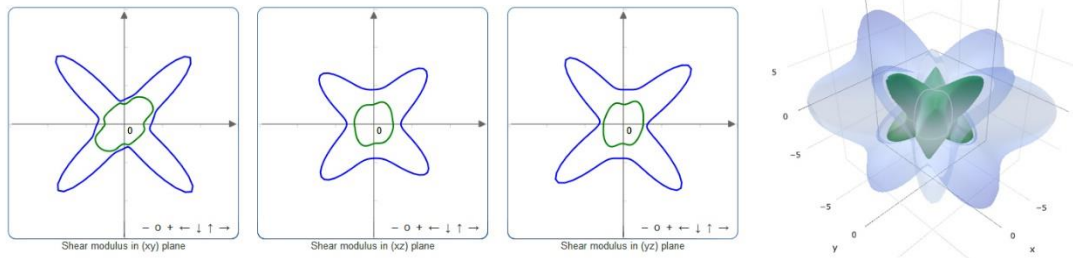
Young's



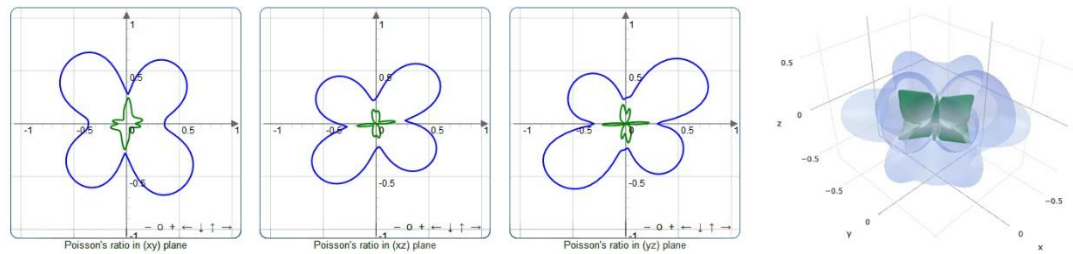
Linear Compressibility



Shear

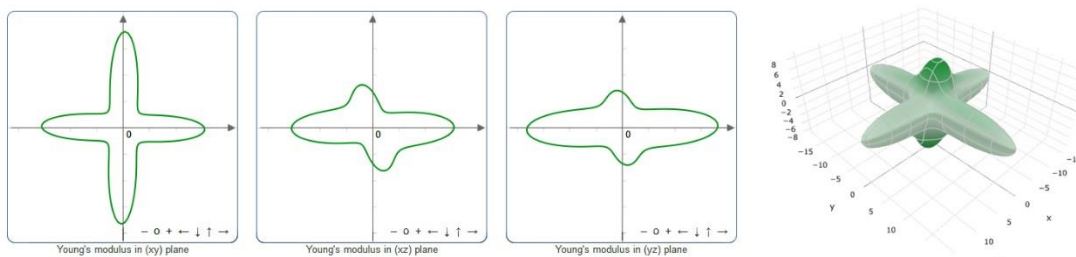


Poisson ratio

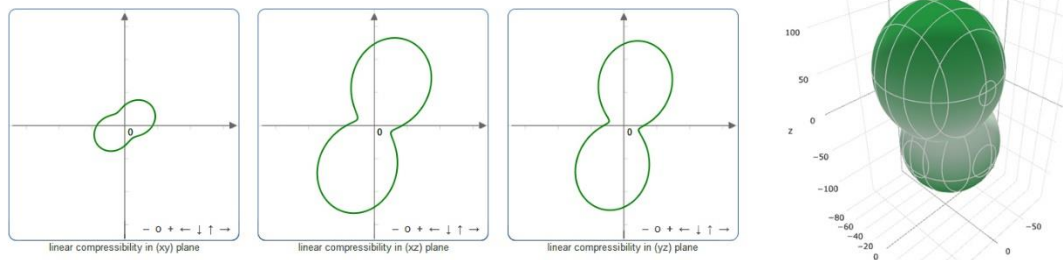


شکل ۹-۴: سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbBr_3 .

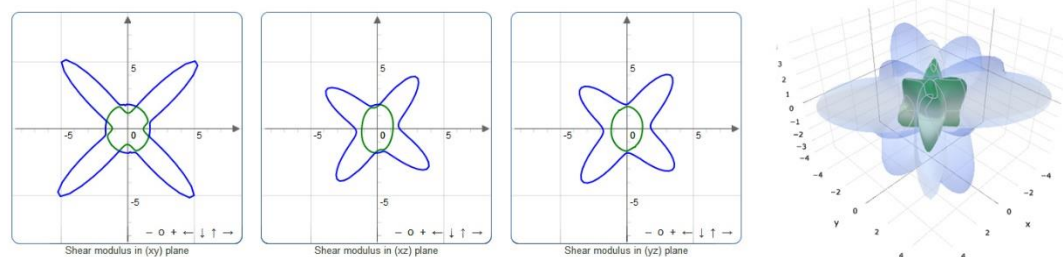
Young's



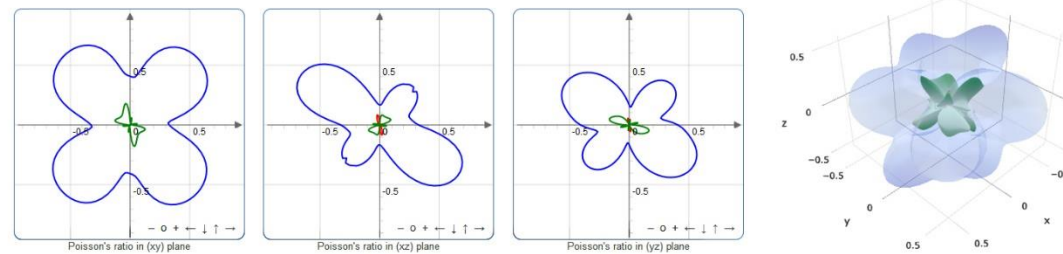
Linear Compressibility



Shear

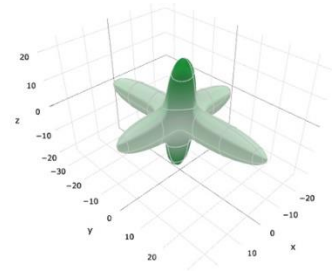
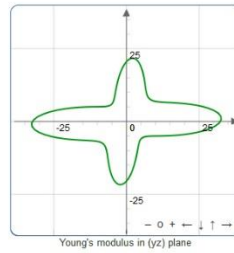
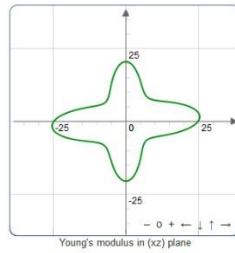
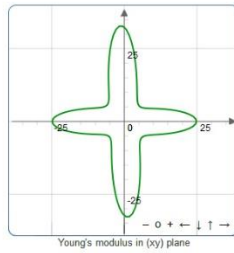


Poisson ratio

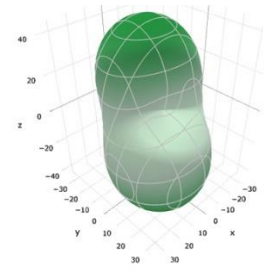
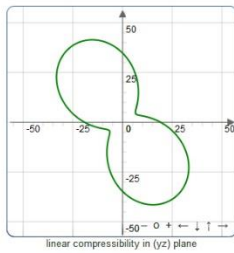
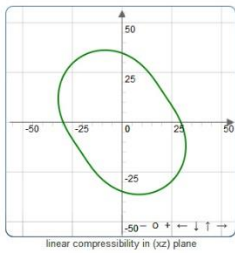
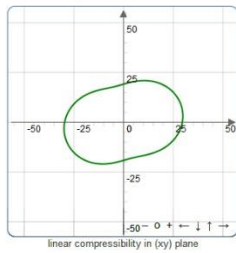


شکل ۴-۱: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbBr_3 .

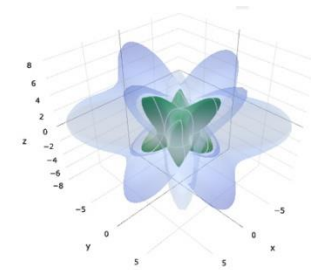
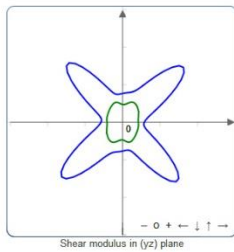
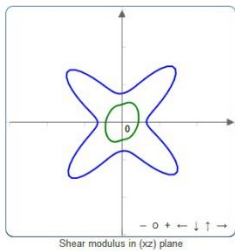
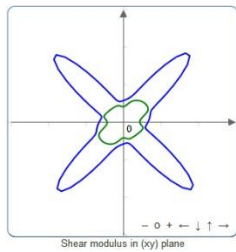
Young's



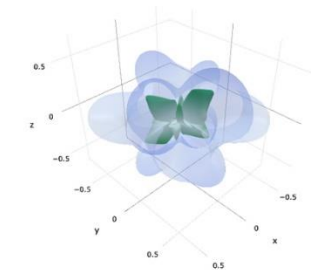
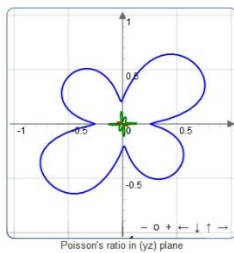
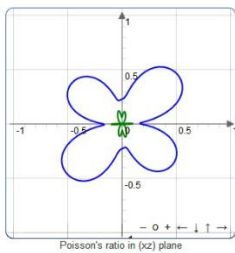
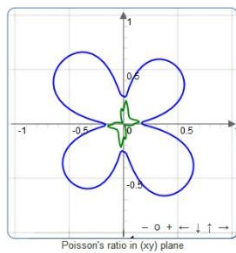
Linear Compressibility



Shear

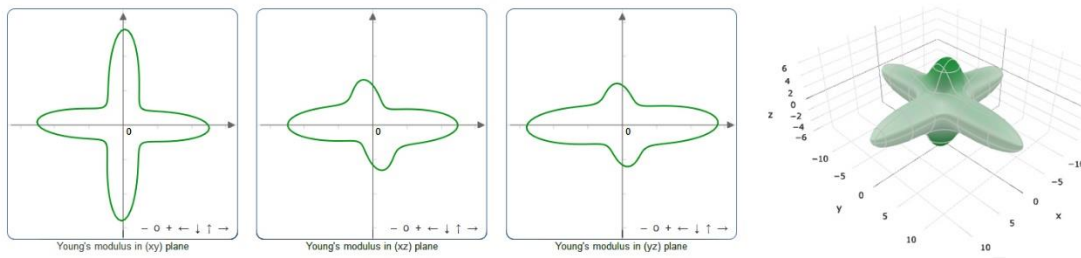


Poisson ratio

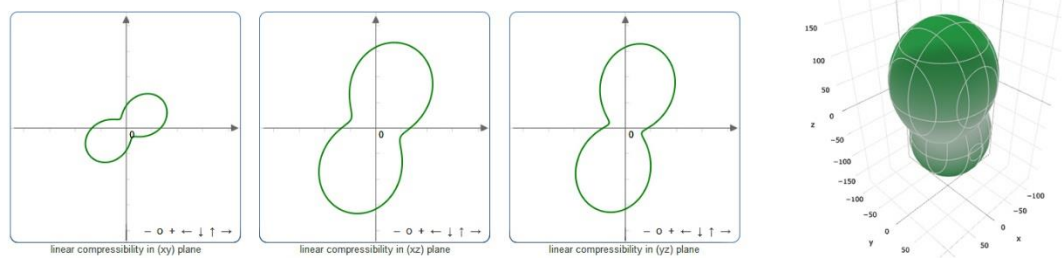


شکل ۴-۱۱: شکل سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای لایه ای MAPbI_3 .

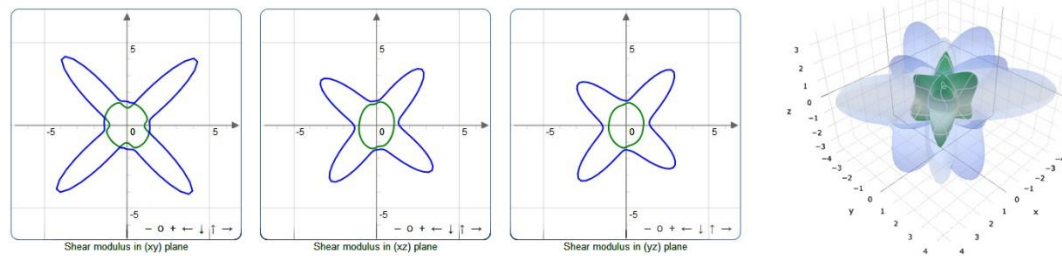
Young's



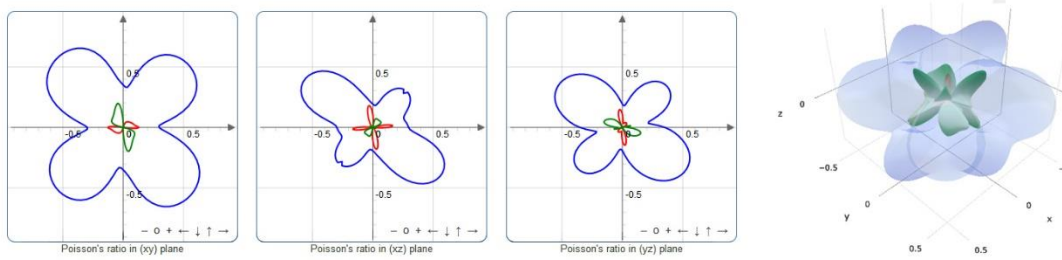
Linear Compressibility



Shear



Poisson ratio



شکل ۴-۱۲: سه بعدی پارامترهای مکانیکی ساختارهای تک لایه ی MAPbI_3 .

۴-۵- بررسی خواص الکترونی

همانگونه که در فصل دوم اشاره شد، محاسبات گسترده ای بر روی خواص الکترونی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) انجام شده است [۳۵]. نتایج محاسبات با تقریب های گوناگونی از جمله استفاده از جمله ی تبدلی-همبستگی GGA، برهمکنش اسپین-مدار^۱ (SOC)، تقریب تابع گرین (GW)، تقریب HSE06 و ... در فصل دوم اشاره شده است. با این وجود تنها تقریب GGA توانسته است بهترین دقت را در محاسبه ی گاف نواری و خواص الکترونی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) ارائه دهد. در این کار از تقریب GGA/PBESol برای محاسبه ی خواص الکترونی بهره گرفته شده است. از آنجایی که حضور اتم سنگین سرب در این ترکیبات می تواند منجر به اثرات نسبیته شود، برهمکنش های اسپین مدار (SOC) نیز برای محاسبه ی دقیق تر گاف نواری در نظر گرفته شده است.

۴-۵-۱- بررسی خواص الکترونی فاز مکعبی ساختار کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$)

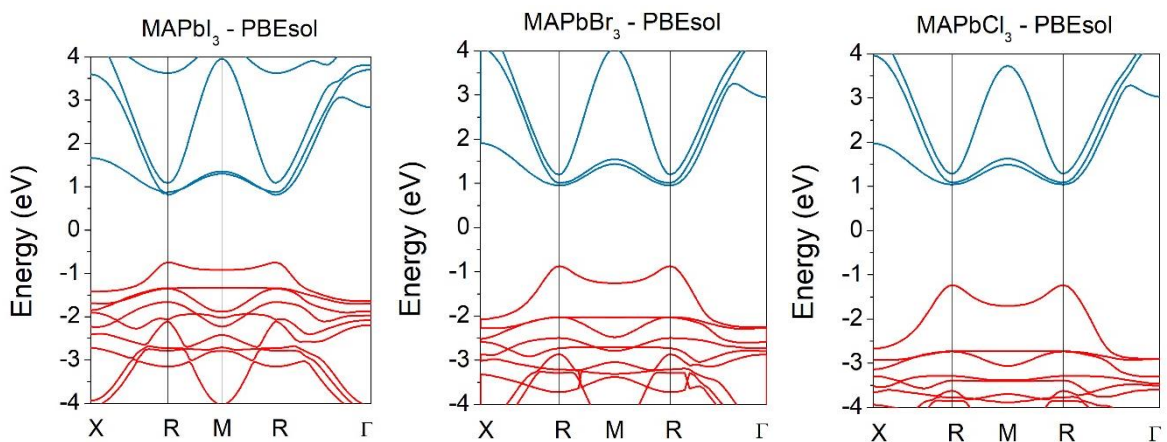
به منظور بررسی خواص الکترونی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$)، ساختار نواری آنها در راستا های پر تقارن فضای وارون محاسبه و در شکل ۴-۱۳ رسم شده اند. از آنجایی که این ساختارها دارای تقارن مکعبی می باشند لذا به منظور امکان مقایسه بهتر با نتایج دیگران مسیر X-R-M-R- Γ برای محاسبه ساختار نواری نمونه ها در نظر گرفته شد. همانطور که در شکل ۴-۱۳ مشاهده می شود تمامی این ساختارها دارای گاف نواری مستقیم در نقطه ی R می باشند. گاف نواری برای ساختارهای MAPbCl_3 ، MAPbBr_3 و MAPbI_3 با تقریب PBESol به ترتیب ۲/۲۷، ۱/۸۲ و ۱/۵۵ الکترون ولت بدست آمدند (جدول ۴-۱۱) که همخوانی بسیار خوبی با نتایج تجربی گزارش شده دارند.

^۱ Spin Orbit Coupling

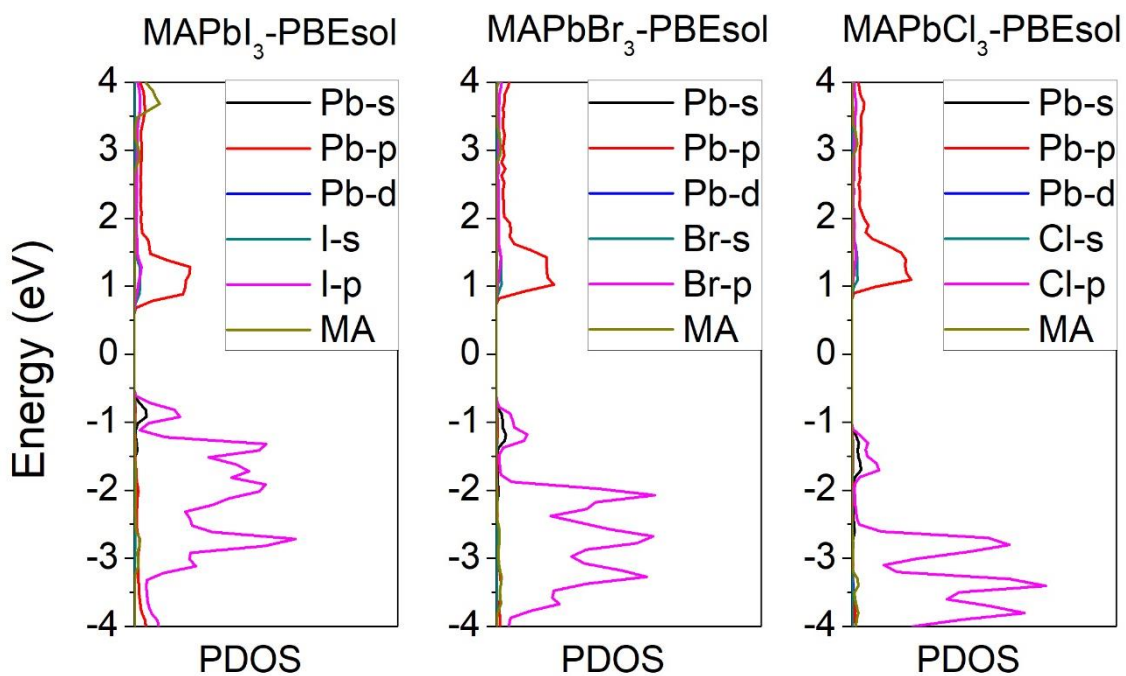
چگالی حالت جزئی (PDOS) محاسبه شده این ساختارها (شکل ۴-۱۴) نشان می دهد که اوربیتال P اتم هالوژن و اوربیتال S اتم Pb لبه ی نوار ظرفیت را تشکیل داده اند و اوربیتال P اتم Pb سهم بیشتری در لبه ی نوار رسانش دارند.

به منظور بررسی تاثیرات نسبیتی اتم های سرب بر خواص الکترونی ساختارهای کپه ای $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی آنها با در نظر گرفتن برهمکنش SOC نیز محاسبه شده که نتایج آنها در شکل ۴-۱۵ و ۴-۱۶ نشان داده شده است. بررسی ساختار نواری نمونه ها نشان می دهد که آنها همچنان دارای گاف نواری مستقیمی در نقطه ی R می باشند. البته گاف نواری محاسبه شده با SOC کمتر از گاف نواری محاسبه شده با تقریب PBEsol می باشد. علاوه بر این، نتایج حاصل از SOC به هیچ عنوان با نتایج تجربی مطابقت نداشته و مقدار گاف نواری بدست آمده حدود ۱ eV کمتر است. مطالعات پیشین [۹۸] نشان می دهند که محاسبات SOC منجر به شکافتگی دوگانه $E_{1/2}$ و شکافتگی ۴ گانه $F_{3/2}$ در نوار رسانش در نقطه ی R می گردد. این شکافتگی نواری، منتهی به کاهش اختلاف انرژی حالت های $E_{1/2g}$ در نوار ظرفیت و $E_{1/2u}$ در نوار رسانش شده و در نهایت منجر به کاهش گاف نواری می گردد. البته دره ی نوار رسانش و قله نوار ظرفیت نیز کمی از نقطه ی R به سمت نقطه ی M جابجا شده اما همچنان گاف مستقیم است. در جدول ۴-۱۱ گاف نواری ساختار $MAPbX_3$ با تقریب PBEsol، برهمکنش SOC و مقادیر تجربی با یکدیگر مقایسه شده اند، که گویای حفظ روند تغییرات گاف نواری با هر دو تقریب بوده اما تقریب SOC گاف را به مقدار قابل ملاحظه ای کوچکتر از مقدار تجربی تخمین زده است.

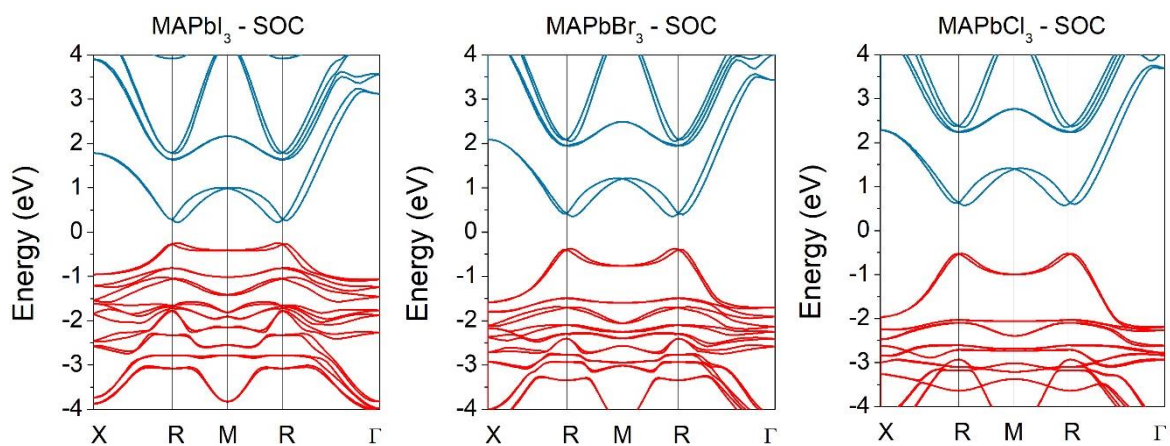
^۱Doubly degenerated
^۲۴-fold degenerated



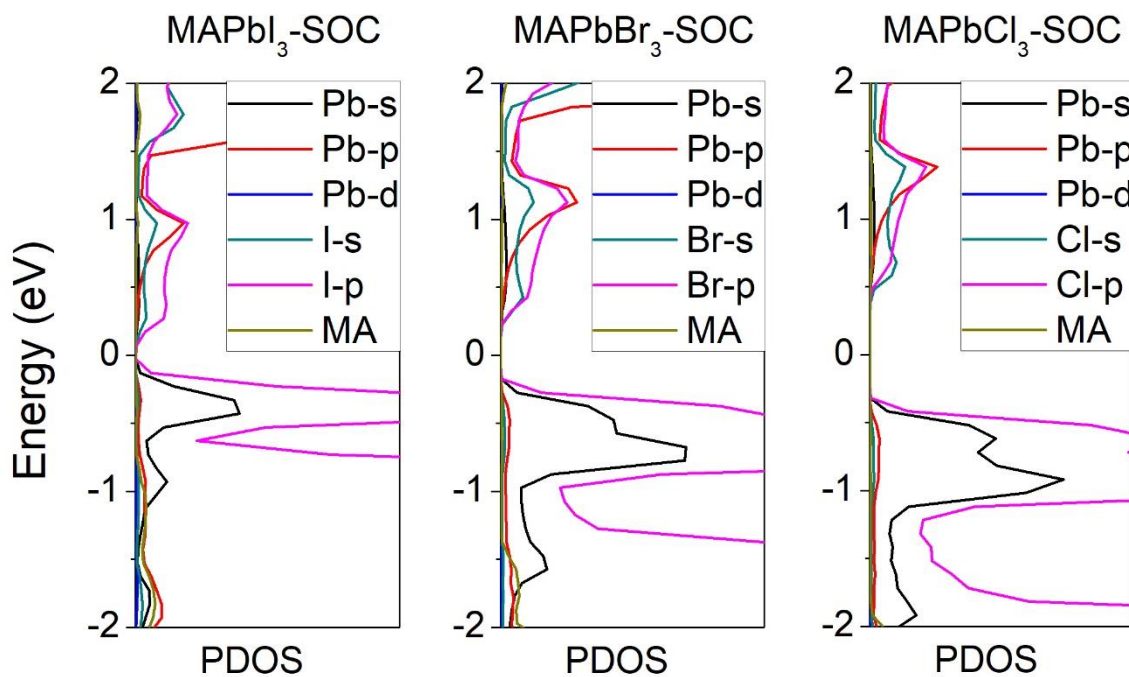
شکل ۴-۱۳: ساختارهای نواری ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) در حالت کپه ای با تقریب GGA/PBEsol.



شکل ۴-۱۴: چگالی حالت های جزئی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) با تقریب PBEsol.



شکل ۴-۱۵: ساختارهای نواری ترکیبات MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) در حالت کپه ای با برهمکنش SOC.



شکل ۴-۱۶: چگالی حالت های جزئی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) با برهمکنش SOC.

جدول ۴-۱۱: مقادیر گاف نواری محاسبه شده با تقریب PBEsol و SOC و نتایج تجربی گزارش شده ی پیشین.

نمونه	PBEsol (eV)	SOC (eV)	HSE06 (eV)	Exp. (eV)
MAPbI ₃	۱/۵۵	۰/۴۶	۲/۲۸	۱/۵۰ [۹۹]
MAPbBr ₃	۱/۸۲	۰/۶۹	۲/۹۰	۲/۳ [۱۰۰]
MAPbCl ₃	۲/۲۷	۱/۰۸	۳/۴۸	[۱۰۱] ۲/۹۴

به منظور افزایش دقت در اندازه گیری گاف نواری ساختارهای کپه ای MAPbX₃ (X=Cl, Br, I) محاسبات به کمک تقریب HSE06^۱ نیز تکرار شد (جدول ۴-۱۱). گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای MAPbI₃، MAPbBr₃، MAPbCl₃ و MAPbI₃ با تقریب HSE06 به ترتیب ۳/۴۷، ۲/۹۰ و ۲/۲۸ الکترون ولت بدست آمدند. با وجود آنکه تقریب HSE06 یکی از تقریبات بسیار دقیق در حوزه ی شبیه سازی های مبتنی بر DFT می باشد همچنان خطای زیادی در پیشبینی گاف نواری پروسکایت های MAPbX₃ دارد.

۴-۵-۲- بررسی خواص الکترونی فاز مکعبی ساختار MAPbX₃ تحت کرنش

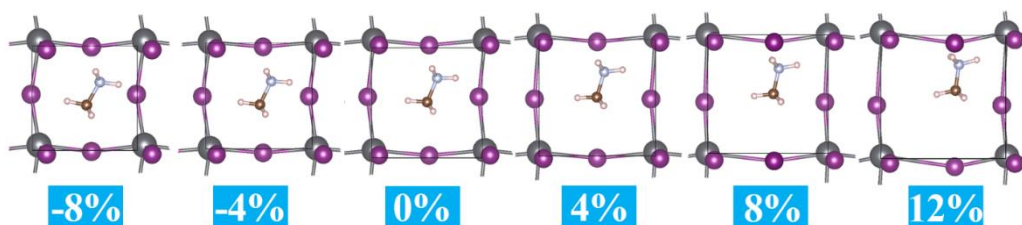
در ادامه تاثیر کرنش بر خواص الکترونی ترکیبات MAPbX₃ مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی تاثیر کرنش بر خواص الکترونی ترکیبات MAPbX₃ این ترکیبات تحت کرنش سه محوره

^۱Heyd-Scuseria-Ernzerhof exchange-correlation functional (HSE06)

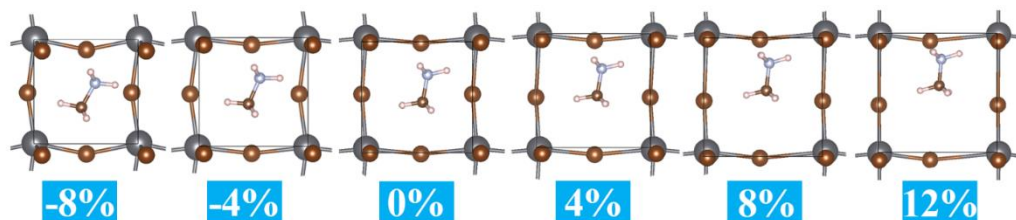
(مکعبی) با گام های یک درصد، در بازه ی -۸% فشاری تا $+۱۲\%$ درصد کششی قرار گرفته اند. نحوه ی تغییر ساختار این ترکیبات تحت کرنش های فشاری و کششی در شکل ۴-۱۷ رسم شده است.

همانطور که در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است، با افزایش کرنش کششی، حجم سلول واحد ترکیبات $MAPbX_3$ افزایش یافته و کاتیون MA به از وسط ساختار به سمت دیواره ی داربست PbX_3 جابجا می شود. همچنین در کرنش های فشاری، پیوند های X-Pb-X دچار خمیدگی شده اند.

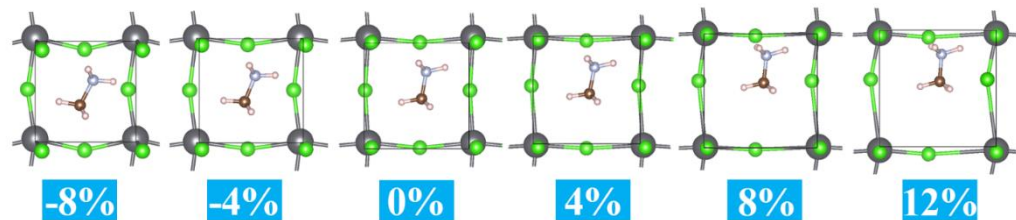
MAPbI₃



MAPbBr₃



MAPbCl₃

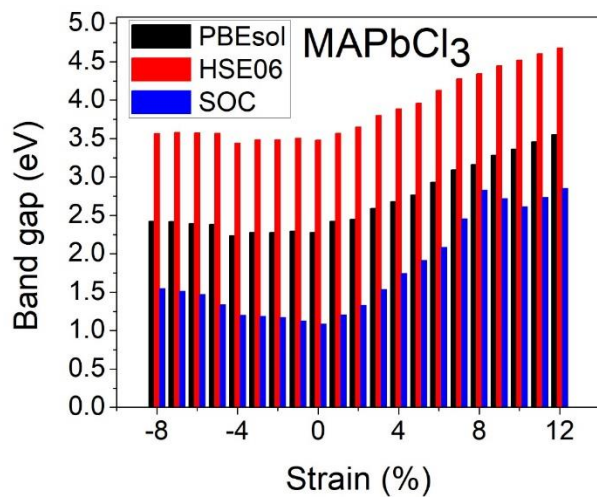
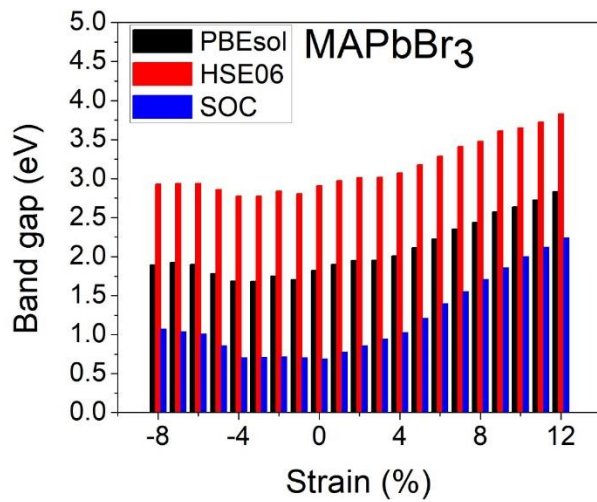
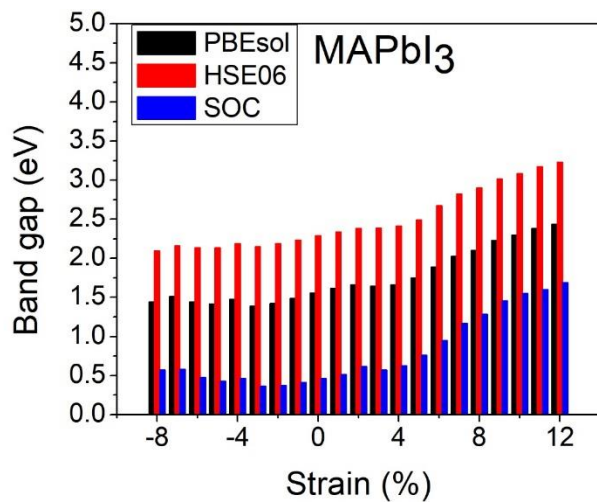


شکل ۴-۱۷: تغییر ساختار ترکیبات $MAPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) تحت کرنش های کششی و فشاری در بازه ی -۸% الی $+۱۲\%$.

عوامل خارجی بسیاری مانند عدم تطابق بردار شبکه ی لایه و زیرلایه و یا انبساط و انقباض دمایی ناشی از افزایش و کاهش دمای محیط می توانند باعث کرنش در این ترکیبات بشوند. ضریب انبساط دمایی خطی گزارش شده برای این ترکیبات به ترتیب $4/7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [۱۰۲]، $3/3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [۱۰۳] و $2/3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [۱۰۳] برای ساختارهای MAPbI_3 ، MAPbBr_3 و MAPbCl_3 می باشند. رابطه ی میان ضریب انبساط دمایی خطی (α)، ثابت شبکه (L) و دما (T) به صورت زیر است [۱۰۲]:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (25-4)$$

بر اساس این معادله، در دماهایی بالاتر از دمای اتاق ($\sim 320 \text{ K}$) که سلول خورشیدی زیر تابش نور آفتاب در آن دما کار می کند، ترکیب MAPbI_3 در فاز مکعبی قرار داشته و $1/5\%$ بزرگتر از حالت تعادلی خود خواهد بود ($\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T$). در نتیجه، دما منجر به اعمال تنش خارجی و افزایش طول بردار شبکه ی ساختارهای MAPbX_3 شده و می تواند بر خواص الکترونی آنها تاثیر بگذارد. به همین دلیل تغییرات گاف نواری تحت کرنش، با سه تقریب PBESol ، SOC و HSE06 محاسبه و مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که دیده می شود در کرنش های کششی گاف نواری دارای جابجایی آبی بوده و با افزایش کرنش، گاف نواری افزایش می یابد. گاف نواری در کرنش های فشاری، تقریباً تا 3% ، در حال کوچک شدن و سپس با کمی افزایش رو برو است. در ساختارهای MAPbI_3 و MAPbCl_3 روند افزایش گاف در کرنش های فشاری بیش از 5% با شیب کمی اتفاق می افتد اما در ساختار MAPbBr_3 ناگهان از کرنش 5% تا 7% در صد گاف نواری با افزایش رو برو است. با توجه به محدودیت در فشرده کردن ماده، لذا عملاً امکان رسیدن به کرنش های بیش از 8% وجود ندارد. روند تغییرات گاف نواری ساختارهای MAPbX_3 تحت کرنش، با هر سه تقریب، PBESol ، SOC ، HSE06 مشابه بوده و یکدیگر را تایید می کنند (شکل ۴-۱۷).



شکل ۴-۱۸: تغییرات گاف نواری ترکیبات MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) در حالت کپه ای تحت کرنش های کششی و فشاری ($12\% < \text{کرنش} < 8\%$).

۴-۵-۳- بررسی خواص الکترونی نانو ساختار های دو بعدی MAPbX_3 (X= Cl, Br, I)

به منظور بررسی خواص الکترونی ساختارهای چندلایه ای و تک لایه، ساختار نواری و چگالی حالت های کلی آنها محاسبه و نتایج در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. گاف نواری محاسبه شده برای حالت لایه ای پروسکایت های MAPbX_3 (X=Cl, Br, I) به ترتیب ۲/۶۷، ۲/۱۶ و ۱/۷۶ الکترون ولت برای ترکیبات کلردار، برم دار و یددار بدست آمد. همچنین گاف نواری حالت تک لایه ی پروسکایت های MAPbX_3 (X=Cl, Br, I) به ترتیب ۲/۷۰، ۲/۱۸ و ۲/۰۰ می باشند. این در حالی است که گاف نواری بدست آمده از آزمایش های تجربی برای ساختارهای کپه ای MAPbI_3 ، MAPbBr_3 ، MAPbCl_3 به ترتیب ۱/۵۰، ۲/۳۰ و ۲/۹۴ الکترون ولت گزارش شده است [۹۹-۱۰۱]. مشابه حالت کپه ای MAPbX_3 (X=Cl, Br, I)، ساختارهای لایه ای و تک لایه نیز دارای گاف مستقیم هستند که این برای کاربردهای اپتیکی بسیار مناسب است. نتایج تجربی گزارش شده برای ساختار مشابه تک لایه ی MASnI_3 مقدار ۰.۷ eV را نشان می دهد [۱۰۴]. همچنین نتایج نظری برای گاف نواری ساختار تک لایه ی $(\text{BA})_2\text{SnI}_4$ ، $(\text{BA} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+)$ نیز مقدار ۰.۸۵ eV را برای این ساختار نشان می دهد [۱۰۵].

گاف نواری تجربی بدست آمده برای ساختار تک لایه ی $(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [۱۰۶] ۲/۲۳ eV بدست آمده است. همچنین ساختار های دو بعدی مشابه دیگری که به صورت $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_4$ و $[\text{HSC}(\text{NH}_2)_2][\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_4$ سنتز شده اند نیز به ترتیب گاف نواری ۲/۴۳ و ۲/۴۰ eV داشته اند [۱۰۷].

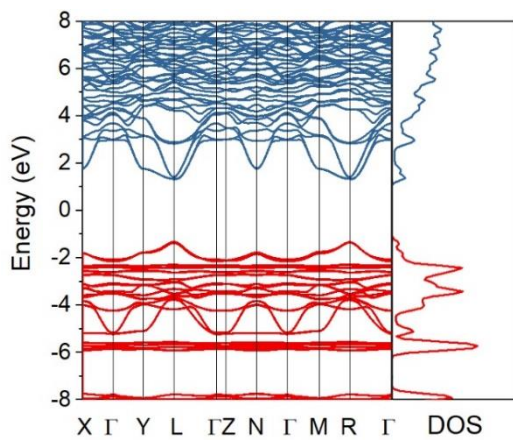
نتایج گزارش شده برای ساختار تک لایه $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ نیز گاف نواری تئوری و تجربی به ترتیب ۲/۷ [۱۰۸] و ۲/۴ [۱۰۹] eV را نشان می دهند. همچنین گاف نواری محاسبه شده از نمودار جذب اپتیکی $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ گاف نواری ۳ eV را نشان داده است [۱۱۰].

درحالی که نتایج تئوری پیشین بر اساس DFT برای ساختار مشابه $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ [۱۱۱] گاف نواری $1/54 \text{ eV}$ را نشان می داد که تقریباً رو به پایین بزرگی داشته و با نتایج تجربی مطابقت ندارد. محاسبات SOC انجام شده توسط یانگ و همکارانش [۱۱۲] گاف $1/13 \text{ eV}$ را برای $(4AMP)PbI_4$ نشان می دهد که به هیچ عنوان با نتایج تجربی آنان ($2/23 \text{ eV}$) همخوانی ندارد.

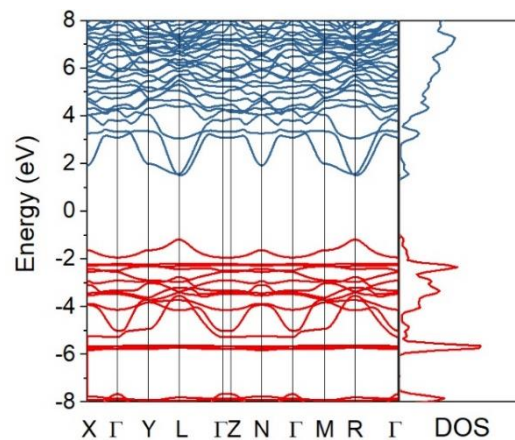
این درحالی است که نتایج تئوری محاسبه شده در این پروژه که با تقریب PBEsol انجام شده است با دقت بهتری نسبت به نتایج تئوری پیشین، به نتایج تجربی نزدیک می باشد.

علاوه بر این باید توجه داشت که در محاسبات DFT از اثرات اکسیتونی چشم پوشی می گردد که این نیز ممکن است از دلایل اختلاف مقادیر بدست آمده با نتایج تجربی باشد. این نتایج نشان می دهند که ساختارهای لایه ای گاف نواری مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پروسکایتی دارند. این نتایج در کنار افزایش پایداری این ساختارها در حالت دو بعدی نسبت به حالت سه بعدی، می تواند نقطه ی قوتی در توسعه ی این سلول های خورشیدی قلمداد شود.

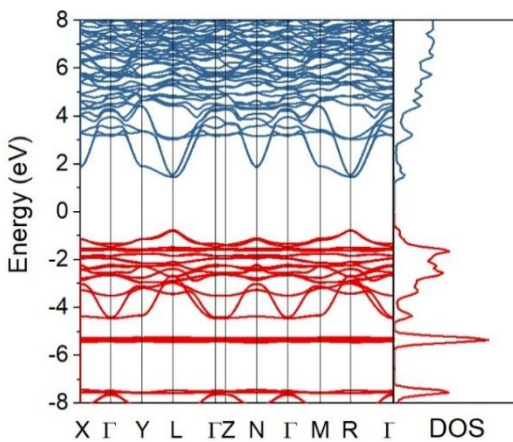
در ادامه با توجه به نمودار PDOS ساختارها (شکل ۴-۲۰) به خوبی مشاهده می شود که لبه ی نوار ظرفیت را اوربیتال s اتم سرب و اوربیتالهای p هالوژن ($X=Cl, Br, I$) تشکیل داده اند و لبه ی نوار رسانش را اوربیتال p اتم سرب شکل می دهد. روند کاهش گاف نواری با افزایش شعاع هالوژن ها به همپوشانی اوربیتال های p هالوژن و s سرب در نوار ظرفیت مربوط می باشد. با افزایش شعاع هالوژن همپوشانی اوربیتال های این اوربیتال ها بیشتر شده و برهمکنش ضدپیوندی شدید لبه ی نوار ظرفیت را به انرژیهای بالاتر و گاف کوچکتر هل می دهد [۱۱۵].



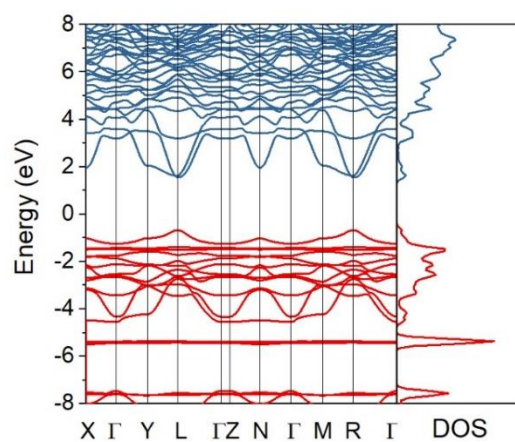
ML-MAPbCl₃



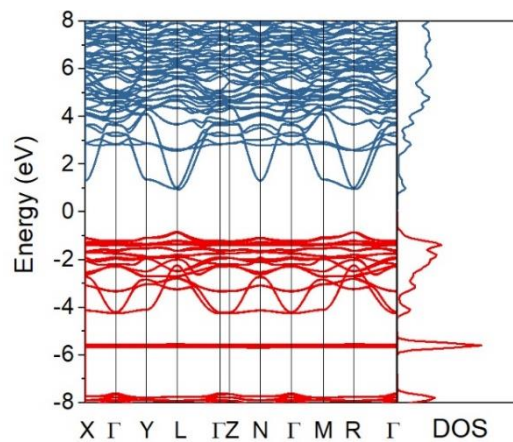
SL-MAPbCl₃



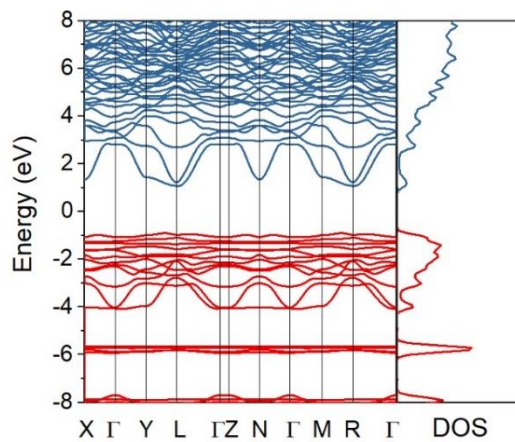
ML-MAPbBr₃



SL-MAPbBr₃

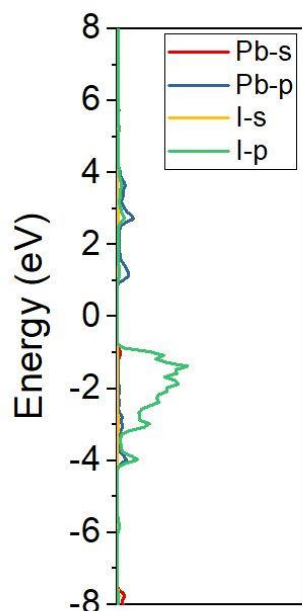


ML-MAPbI₃



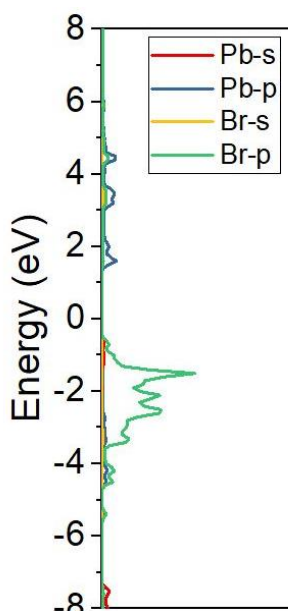
SL-MAPbI₃

شکل ۴-۱۹: ساختارهای نواری و چگالی های حالت کلی محاسبه شده برای ساختارهای دوبعدی تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 (X=Cl, Br, I)



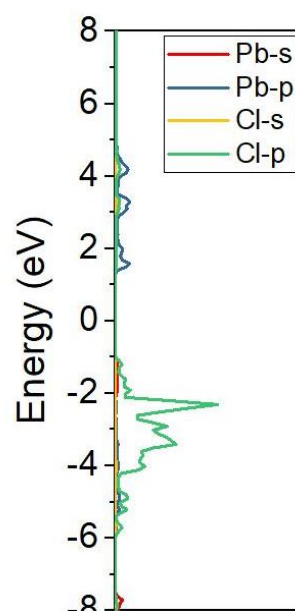
PDOS

SL-MAPbI₃



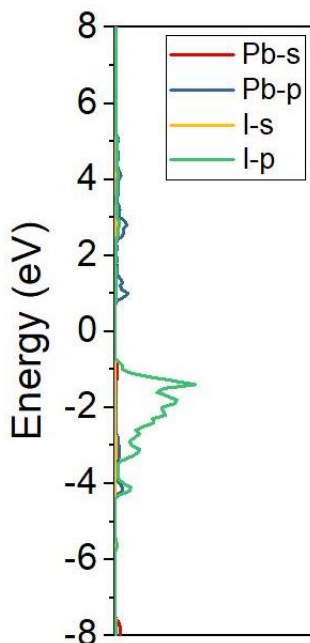
PDOS

SL-MAPbBr₃



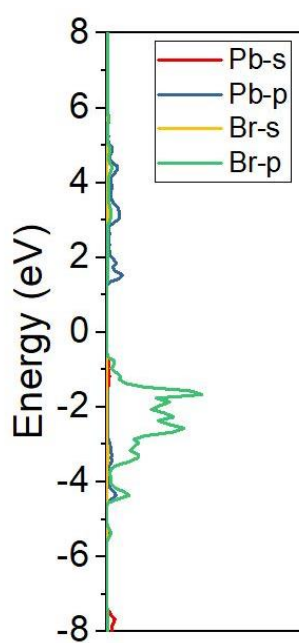
PDOS

SL-MAPbCl₃



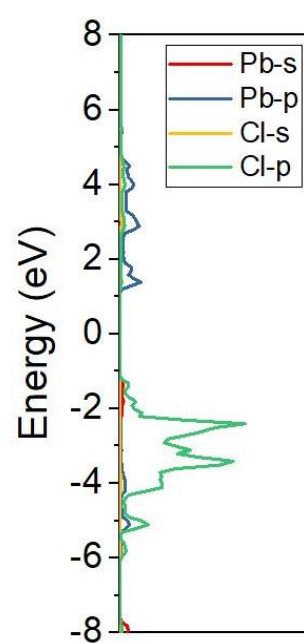
PDOS

ML-MAPbI₃



PDOS

ML-MAPbBr₃



PDOS

ML-MAPbCl₃

شکل ۴-۲۰: چگالی های حالت جزئی محاسبه شده برای ساختارهای دوبعدی تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

۴-۶- بررسی خواص اپتیکی

تابع دی الکتریک^۱ یک ماده ($\epsilon_{\text{complex}} = \epsilon_1 + \epsilon_2$)، ویژگی های ماکروسکوپیکی را به ویژگی های میکروسکوپیکی ماده مرتبط می سازد. تابع دی الکتریک خواص الکتریکی و اپتیکی ماده را بر حسب انرژی، فرکانس و یا طول موج تشریح می کند. قسمت موهومی تابع دی الکتریک ($\epsilon_2(\omega)$) از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۱۳]:

$$\epsilon_{2,j}(\omega) = \frac{\pi}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m^2 (2\pi)^4 \hbar \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} \hbar dk \left| \langle c, k | p_j | v, k \rangle \right|^2 \times \delta(\omega_{c,k} - \omega_{v,k} - \omega) \quad (۲۶-۴)$$

که در این معادله ضرایب k, c و v به ترتیب معرف بردار موج تابع بلاخ، تراز رسانش و ظرفیت هستند. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به کمک رابطه ی کرامرز-کرونیک^۲ از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۱۴]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega} \quad (۲۷-۴)$$

که در این رابطه η ثابت کاوچی^۳ است. با داشتن قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک می توان ضرایب اپتیکی ماده مانند بازتابندگی^۴ $R(\omega)$ ، ضریب جذب $\alpha(\omega)$ و ... را محاسبه کرد [۱۱۵] ثابت دی الکتریک استاتیک^۵ (SDC)، $\epsilon_1(\omega)$ ، از قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در فرکانس صفر بدست می آید.

^۱Complex dielectric function

^۲Kramers-kronig

^۳Cauchy principal value

^۴Reflectivity

^۵Static dielectric constant

ضریب بازتاب از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (28-4)$$

که در این رابطه n و k به ترتیب قسمت حقیقی و موهومی ضریب شکست مختلط می باشند. این

پارامترها از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1'' + \varepsilon_2'')^{1/2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (29-4)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1'' + \varepsilon_2'')^{1/2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (30-4)$$

و ضریب جذب مطابق رابطه زیر با استفاده از قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک محاسبه

می شود:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega([\varepsilon_1'' + \varepsilon_2'']^2 - \varepsilon_1)^{1/2} \quad (31-4)$$

۴-۶-۱- بررسی خواص اپتیکی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

به منظور بررسی ویژگی های اپتیکی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 قسمت حقیقی و موهومی

تابع دی الکتریک این ساختارها محاسبه شده است و به کمک روابط ۴-۲۵ تا ۴-۳۰ ضریب شکست،

ضریب خاموشی، بازتابندگی و ضریب جذب این ترکیبات نیز محاسبه و رسم شده است (شکل های ۴-۲۲

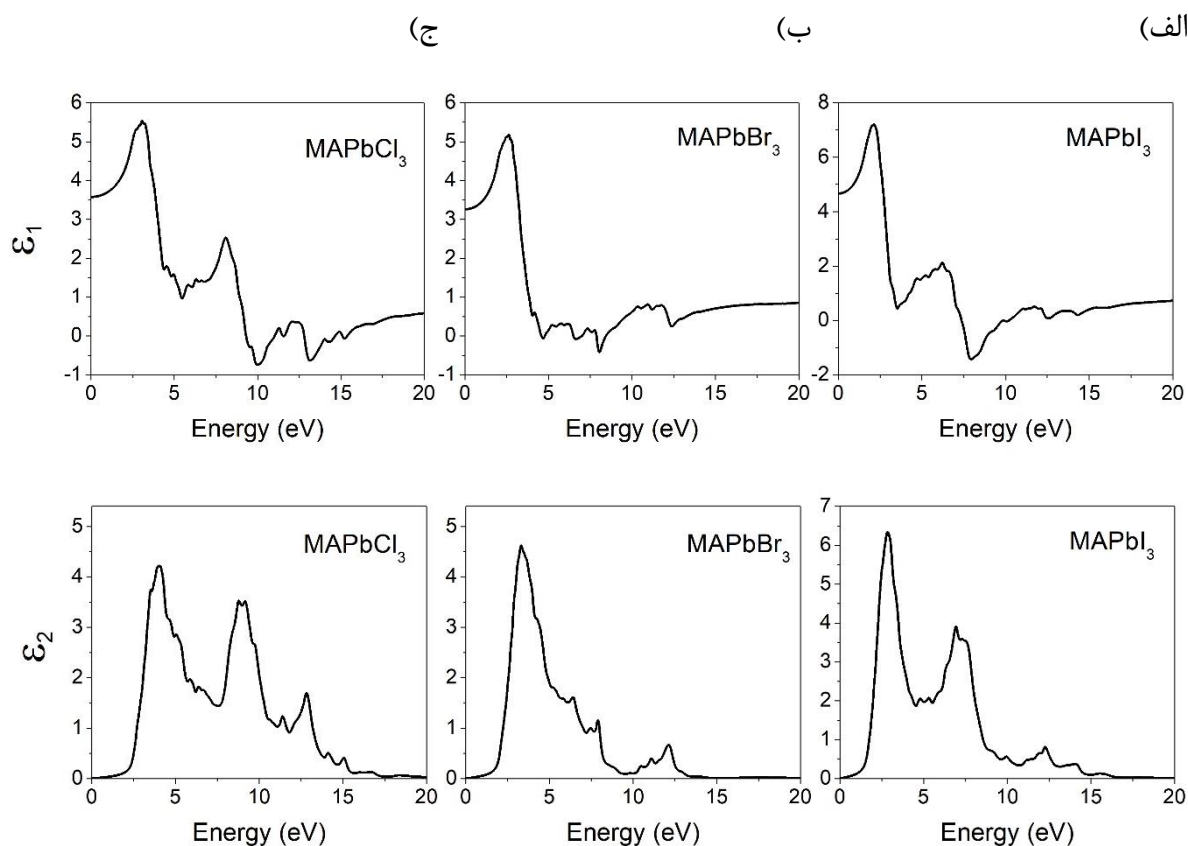
و ۴-۲۳).

در شکل ۴-۲۱ با توجه به نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک، ثابت دی الکتریک استاتیک^۱(SDC)، که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر است، برای ساختارهای یدار، برم دار و کلر دار به ترتیب، ۴/۶، ۳/۲ و ۳/۶ می باشند. این مقادیر نشان می دهند که ساختار MAPbI₃ بزرگترین ثابت دی الکتریک استاتیک را در میان این ترکیبات داراست.

از قسمت موهومی تابع دی الکتریک می توان گاف نواری ماده را محاسبه کرد. آستانه ی جذب و آغاز افزایش نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک معادل گاف نواری ماده است. در شکل ۴-۲۱ گاف نواری محاسبه شده از قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای ساختارهای یدار، برم دار و کلر دار به ترتیب، ۱/۵، ۱/۸ و ۲/۳ الکترون ولت می باشند. این مقادیر کاملاً با گاف نواری بنیادینی که از رسم ساختار نواری (۴-۱۱) این ترکیبات با تقریب PBEsol بدست آمده است مطابقت دارد.

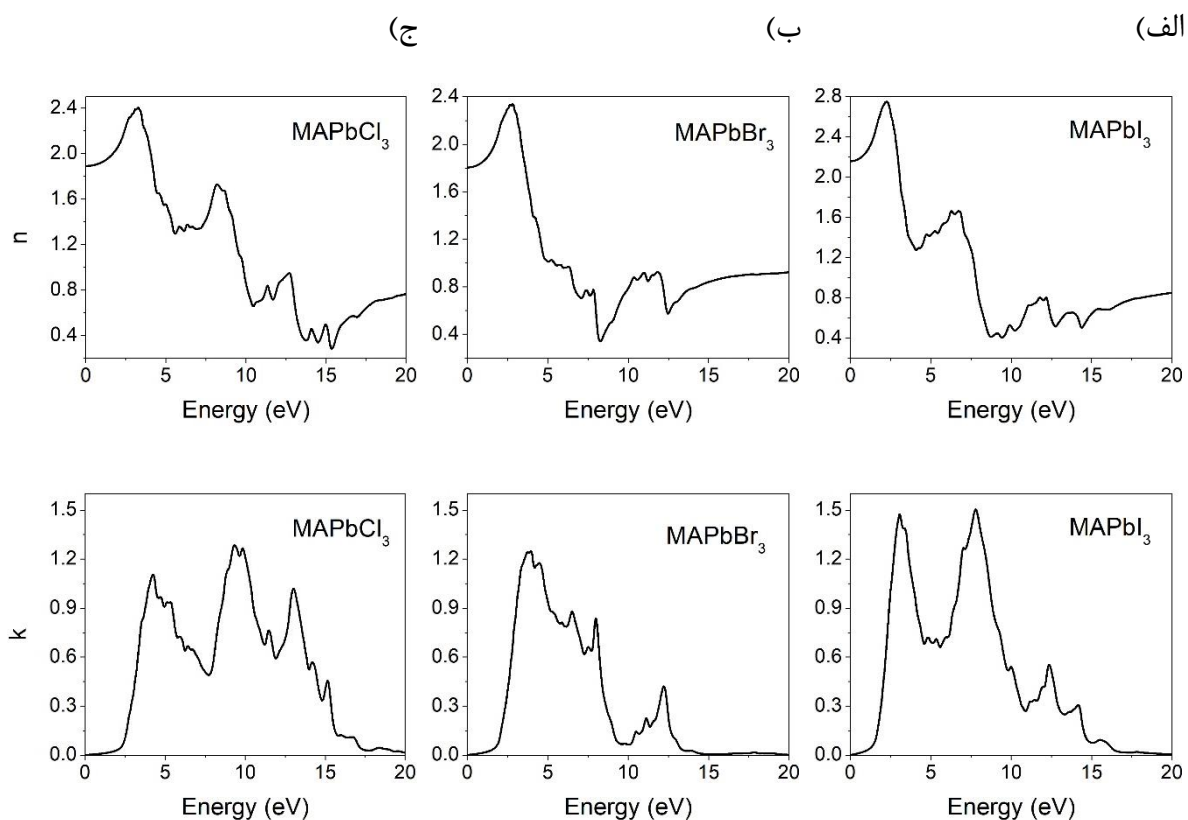
در ادامه به کمک قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ضریب شکست و ضریب خاموشی این ترکیبات در شکل ۴-۲۲ رسم شده اند. دانستن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای کاربرد آن در ساخت قطعات اپتیکی مهم است. در نواحی که ضریب شکست به طور سریع کاهش می یابد بیشترین میزان جذب را داریم. در مواقعی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم شود جذب اتفاق می افتد. تمامی قله های ظاهر شده در طیف ضریب شکست $n(\omega)$ به قله های ظاهر شده در قسمت موهومی تابع دی الکتریک مربوطند. این قله ها در ساختارهای کپه ای MAPbX₃ برای ساختارهای یدار، برم دار و کلر دار به ترتیب در انرژی های ۲/۲۸، ۲/۲۳ و ۳/۲۵ الکترون ولت ظاهر شده است. پس از این قله ها، نمودار ضریب شکست شروع به کاهش می کنند.

^۱Static Dielectric Constant



شکل ۴-۲۱: نمودار قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای الف) MAPbI₃، ب) MAPbBr₃ و ج) MAPbCl₃.

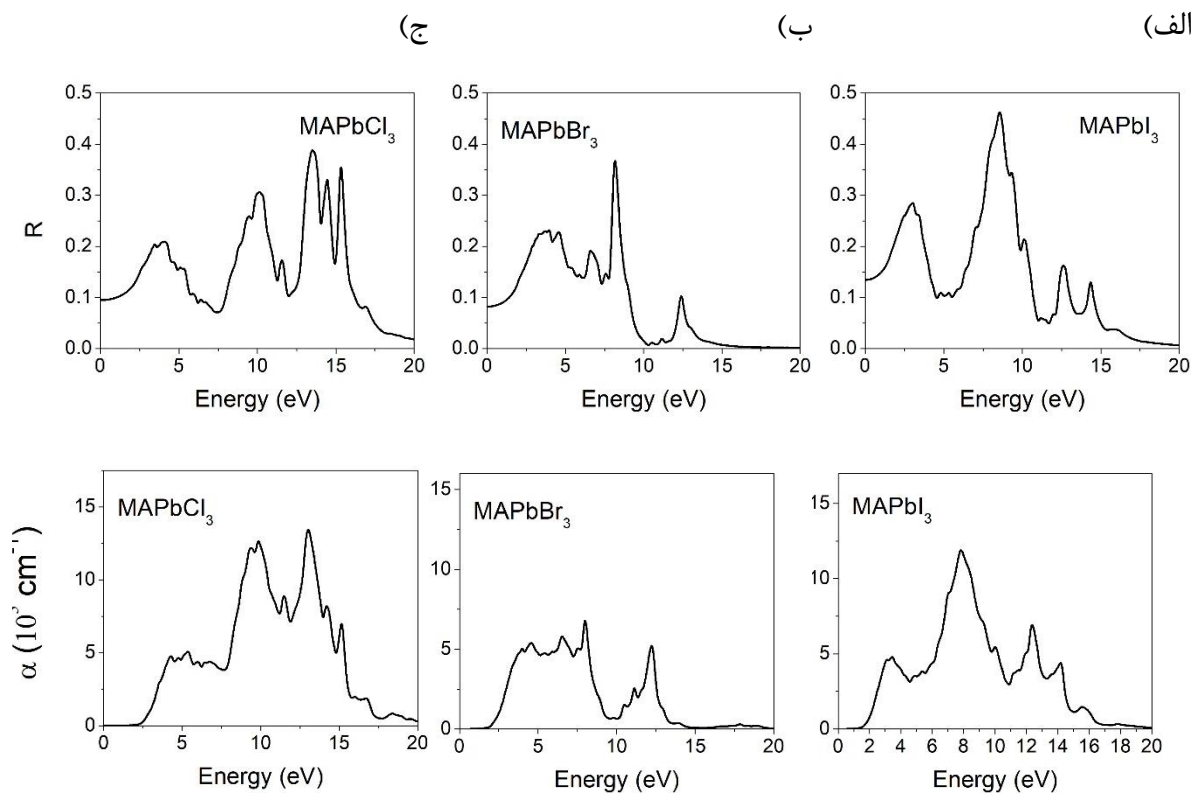
در شکل ۴-۲۲ نمودار ضریب خاموشی نیز رسم شده است. در نمودار ضریب خاموشی، قله‌ها نشانگر میزان پاشندگی فوتون در انرژی مورد نظر می‌باشد. اگر موج الکترومغناطیسی به سادگی در ماده نفوذ کند، ضریب خاموشی کوچک و اگر به سختی عبور کند ضریب خاموشی بزرگ خواهد داشت. نخستین قله ی ضریب خاموشی نزدیک به ناحیه ی نور مرئی در ساختارهای کپه ای MAPbX₃ برای ساختارهای یدادر، برم دار و کلردار به ترتیب در انرژی های ۳/۱۳، ۳/۹۳ و ۴/۱۹ الکترون ولت ظاهر شده است. که می تواند ناشی از گذار بین نواری از حالت های اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت های اشغال نشده در نوار رسانش باشد.



شکل ۴-۲۲: نمودار ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای الف) MAPbI₃، ب) MAPbBr₃ و ج) MAPbCl₃.

در برخورد موج الکترومغناطیسی با ماده بخشی از فوتون های فرودی جذب و بخشی نیز بازتاب می شوند. میزان بازتابندگی به ضرایب شکست و خاموشی ساختارهای MAPbX₃ بستگی دارد. در این نمودار قله ها نمایانگر بیشترین میزان بازتابندگی و دره ها نمایانگر بیشترین جذب می باشد. با توجه به نمودار ملاحظه می شود که مقدار بازتابندگی در انرژی صفر، ۰/۱۳۴، ۰/۰۸۲ و ۰/۰۹۴ بدست آمده است که ساختار MAPbI₃ بیشترین مقدار را دارا می باشد. با رسیدن به انرژی های نزدیک به فرکانس پلاسما و نمود پیدا کردن خصلت فلزی، بازتابندگی نیز به سرعت افزایش می یابد. از آنجا که خصلت فلزی به مرور کم می شود از میزان بازتابندگی نیز کاسته خواهد شد.

در شکل ۴-۲۳ نمودار ضریب جذب ساختارهای کپه ای MAPbX_3 نیز رسم شده است. نخستین جایی که نمودار ضریب جذب شروع به افزایش می کند را لبه ی جذب می گویند. لبه ی جذب معمولاً با گاف نواری بنیادین ماده مطابقت دارد. لبه ی جذب ساختارهای کپه ای MAPbX_3 برای ساختارهای یدادر، برم دار و کلردار به ترتیب در انرژی های ۱/۵۲، ۱/۷۳ و ۲/۱۹ الکترون ولت ظاهر شده است. از آنجایی که گاف بنیادین جذب ساختارهای کپه ای MAPbX_3 برای ساختارهای یدادر، برم دار و کلردار با تقریب PBESol به ترتیب ۱/۵۵، ۱/۸۲ و ۲/۲۷ الکترون ولت بدست آمده است نشان می دهد که در داخل گاف نواری زیرتراز وجود نداشته و گذار مستقیماً از نوار ظرفیت به نوار رسانش اتفاق می افتد.



شکل ۴-۲۳: نمودار بازتابندگی (R) و ضریب جذب (α) تابع دی الکتریک ساختارهای کپه ای الف) MAPbI_3 ، ب) MAPbBr_3 و ج) MAPbCl_3 .

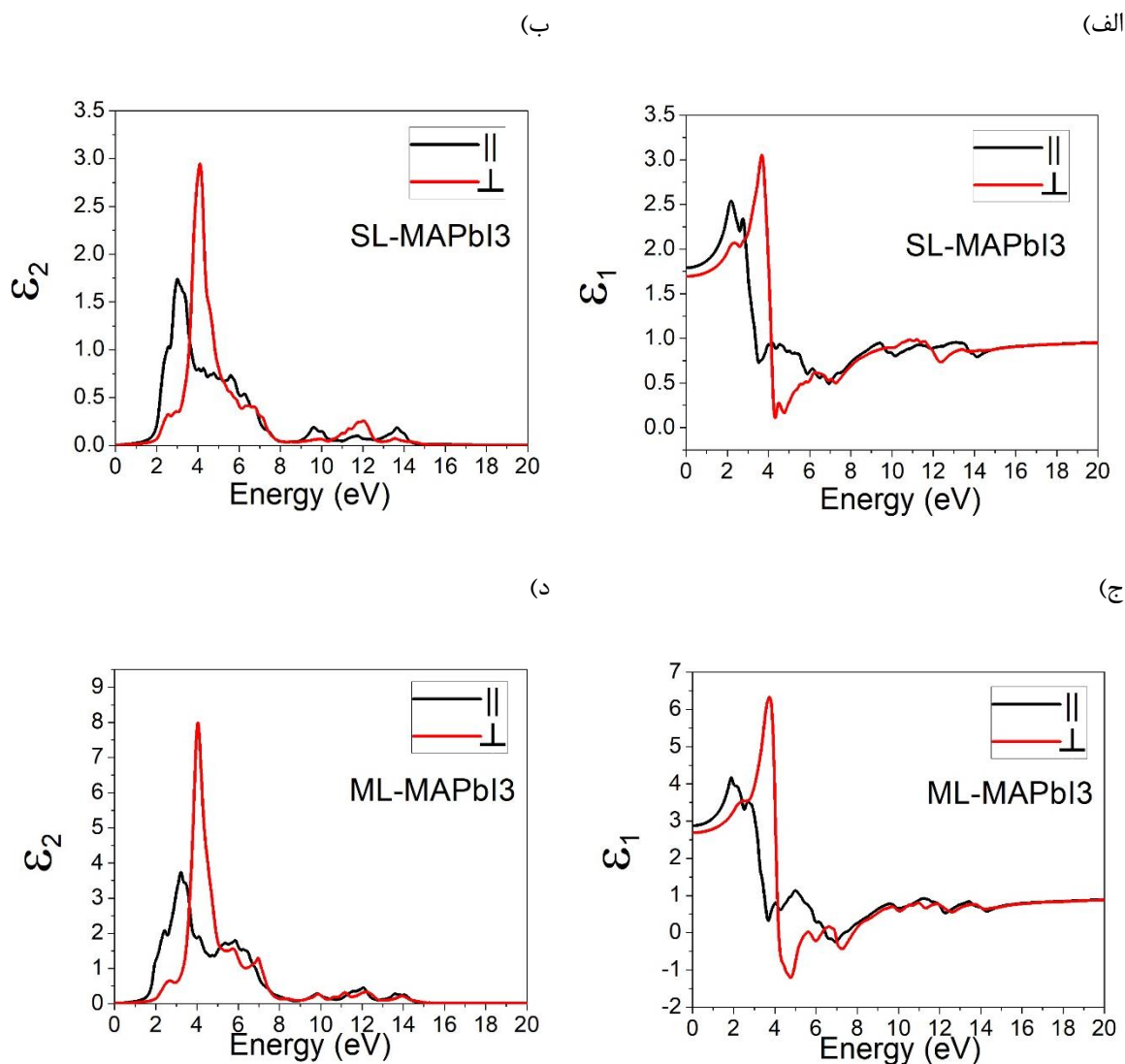
بعد از گذار از لبه ی جذب، ضریب جذب شروع به افزایش می کند. رفتار ضریب جذب مشابه رفتار ضریب خاموشی است. مکان قله های اصلی در نمودار ضریب جذب با مکان قله های مشاهده شده در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک یکسان است. این قله ها نشان دهنده ی گذار های الکترونی بین نواری (نوارهای رسانش و ظرفیت) می باشند.

۴-۲- بررسی خواص اپتیکی نانو ساختار های دو بعدی MAPbX_3 (X= Cl, Br, I)

در شکل ۴-۲۴ نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک حالت چند لایه ای و تک لایه ی MAPbI_3 در دو راستای درون صفحه ای (||) و عمود بر صفحه (\perp) رسم شده است. با دقت در نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک حالت چند لایه ای و تک لایه ی MAPbI_3 مشاهده می شود که رفتار این دو ساختار کاملاً به هم شبیه هستند. اما واکنش هر یک از این دو ساختار در راستای عمود بر سطح (\perp) و موازی با سطح (||) متفاوت است. گاف نواری این دو ساختار از قسمت موهومی تابع دی الکتریک (شکل ۴-۲۴) استخراج شد.

گاف نواری ساختار دو بعدی تک لایه ی MAPbI_3 در راستاهای || و \perp به ترتیب 1.36 eV و 1.80 eV بدست آمد. همچنین، گاف نواری ساختار دو بعدی چند لایه ای MAPbI_3 در راستاهای || و \perp به ترتیب 1.32 eV و 1.92 eV بدست آمد. علاوه بر این با توجه به قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک نیز مشخص شد که ثابت دی الکتریک استاتیک نمونه ها در راستاهای || بزرگتر از راستای \perp است. در ساختار چندلایه مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک ||، برابر 2.87 و برای راستای \perp ، برابر 2.68 بدست آمد. این در حالی است که مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک ساختار تک لایه ی MAPbI_3 برای راستای ||، برابر 1.79 و برای راستای \perp ، برابر 1.69 بدست آمد. مقایسه نتایج نشان می دهد که مقدار ثابت دی

الکتریک استاتیک در ساختار چندلایه بزرگتر از ساختار تک لایه است. علاوه بر این واکنش ماده به فوتون هایی با انرژی بیش از ۶ eV در هر دو ساختار چند لایه و تک لایه مشابه است.

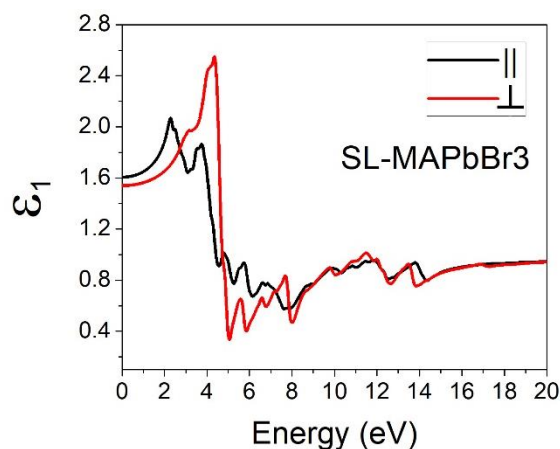
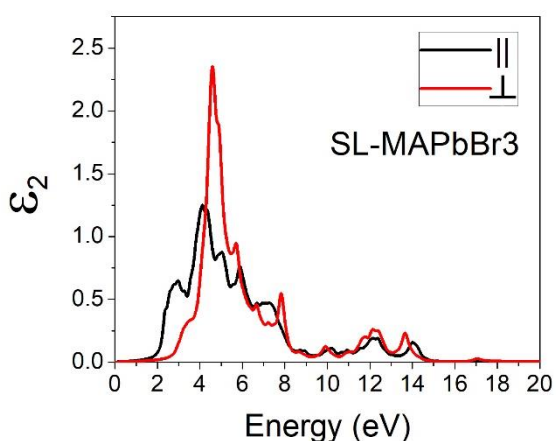


شکل ۴-۲۴: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbI_3 .

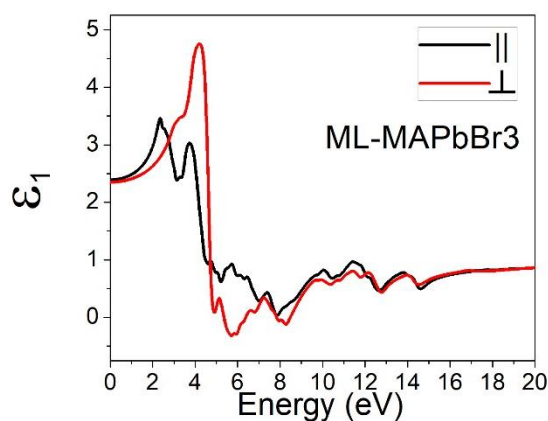
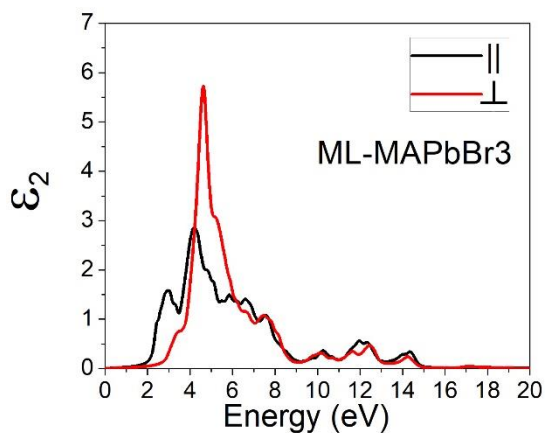
در شکل ۴-۲۵ نمودار قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ساختار چندلایه و تک لایه ی MAPbBr_3 نشان داده شده است. در این نمونه نیز قسمت موهومی تابع دی الکتریک هر دو ساختار چندلایه و تک لایه واکنش متفاوتی در راستاهای موازی و عمود بر سطح لایه ها نشان می دهند. گاف

نواری ساختار چندلایه MAPbBr_3 برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر $1/75 \text{ eV}$ و $2/42 \text{ eV}$ و برای ساختار تک لایه، به ترتیب برابر $1/90$ و $2/69$ الکترون ولت بدست آمدند.

(ب) (الف)



(د) (ج)



شکل ۴-۲۵: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbBr_3 .

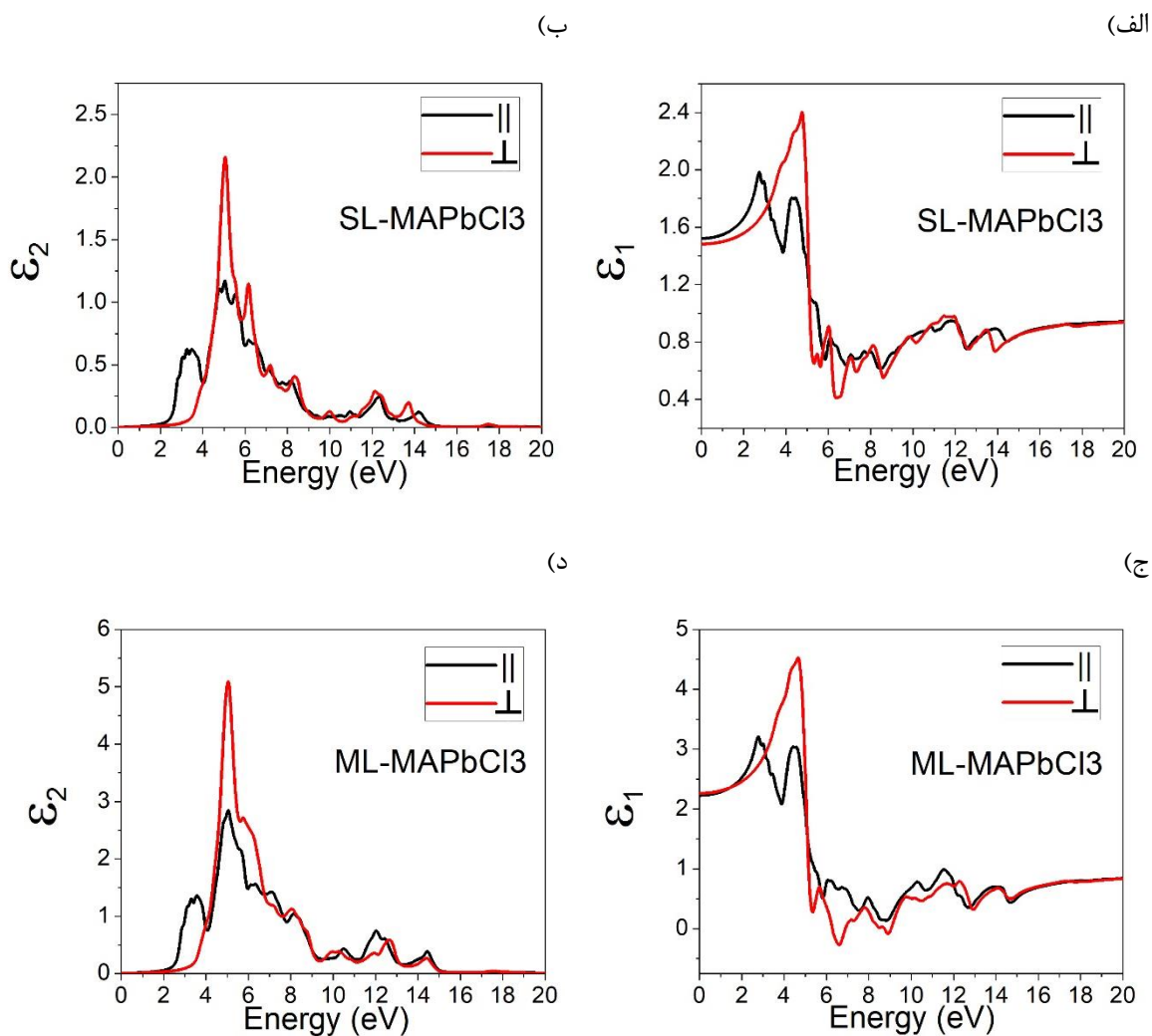
برخلاف ساختار چندلایه MAPbI_3 ، ثابت دی الکتریک استاتیک ساختار چندلایه MAPbBr_3 برای راستاهای \parallel و \perp ، با هم برابر ($2/38$) می باشند. البته ثابت دی الکتریک استاتیک در ساختار تک لایه

MAPbBr₃ برای راستاهای \parallel ، \perp و $(1/60)$ یکسان نیستند. ثابت دی الکتریک استاتیک ساختار های چندلایه MAPbBr₃ بزرگتر از ساختار تک لایه بود. رفتار ثابت دی الکتریک استاتیک ساختارهای چندلایه و تک لایه ی MAPbBr₃ برای راستاهای عمودی و موازی با سطح لایه ها برای فوتون هایی با انرژی بیش از ۸ الکترون ولت، تقریبا مشابه است.

در ادامه خواص اپتیکی ساختارهای دوبعدی MAPbCl₃ نیز محاسبه شدند. در شکل ۴-۲۶ نمودارهای قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ساختار چندلایه و تک لایه ای MAPbCl₃ نشان داده شده است. مشابه ساختارهای چندلایه MAPbI₃ و MAPbBr₃ مشاهده شده لبه ی جذب که معرف گاف نواری است، در قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای راستاهای \parallel و \perp متفاوت است. برای ساختار چندلایه MAPbCl₃ گاف نواری برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر ۲/۵۰ و ۳/۴۸ الکترون ولت بدست آمد. همین روند نیز برای ساختار تک لایه MAPbCl₃ دیده شد. گاف نواری مشاهده شده برای راستاهای عمود بر سطح بزرگتر از راستاهای موازی با سطح می باشد. گاف اپتیکی برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر ۲/۴۰ و ۳/۵۰ الکترون ولت بدست آمدند. به مانند ساختار چندلایه MAPbBr₃، تابع دی الکتریک استاتیک برای راستاهای عمود و موازی با سطح لایه ها برای ساختار چندلایه MAPbCl₃، با هم برابر (۲/۲۶) هستند. در حالی که در ساختار تک لایه، ثابت دی الکتریک استاتیک برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر ۱/۵۲ و ۱/۴۸ بدست آمدند که از ساختار چندلایه کوچکتر می باشند.

در جدول ۴-۱۲ گاف نواری بدست آمده برای ساختارهای تک لایه و چندلایه MAPbX_۳ گزارش شده است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان می دهد که به طور کلی گاف نواری در حالت های موازی با سطح کوچکتر از حالت های عمود بر سطح می باشد. به علاوه گاف نواری محاسبه شده از راستای موازی با سطح کمی کوچکتر از گاف نواری بدست آمده از محاسبه ساختار نواری نمونه ها می باشد.

همچنین با توجه نتایج درج شده در جدول ۴-۱۲ به وضوح مشاهده می شود که با افزایش شعاع هالوزن های موجود در ساختارهای $MAPbX_3$ ، گاف نواری کاهش می یابند، و نیز، گاف نواری مربوط به ساختارهای لایه ای کوچکتر از گاف ساختارهای تک لایه می باشد. از آنجایی که گاف نواری مناسب برای ماده ی جاذب مورد استفاده در سلول های خورشیدی در حدود ۱/۵ الکترون ولت می باشد لذا، ساختار چندلایه ای $MAPbI_3$ نزدیکترین گاف نواری را به این مقدار داشته و می تواند جاذب بسیار بهتری برای استفاده در سلولهای خورشیدی باشد.



شکل ۴-۲۶: نمودارهای قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی الکتریک ساختارهای دو بعدی تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) $MAPbCl_3$.

جدول ۴-۱۲: مقادیر گاف نواری و ثابت دی الکتریک استاتیک محاسبه شده برای ساختارهای چند لایه و تک لایه MAPbX_3 .

نمونه	گاف نواری استخراج شده از ساختار نواری (eV)	گاف نواری استخراج شده از قسمت موهومی تابع دی الکتریک (eV)		ثابت دی الکتریک استاتیک	
			⊥		⊥
SL-MAPbCl ₃	۲/۷۰	۲/۴۰	۳/۵۰	۱/۵۲	۱/۴۸
SL-MAPbBr ₃	۲/۱۸	۱/۹۰	۲/۶۰	۱/۶۰	۱/۵۳
SL-MAPbI ₃	۲/۰۰	۱/۳۶	۱/۸۰	۱/۷۹	۱/۶۹
ML-MAPbI ₃	۱/۷۶	۱/۳۲	۱/۹۲	۲/۸۷	۲/۶۸
ML-MAPbCl ₃	۲/۶۷	۲/۵۰	۳/۴۸	۲/۲۶	۲/۲۶
ML-MAPbBr ₃	۲/۱۶	۱/۷۵	۲/۴۲	۲/۳۸	۲/۳۸

در مقایسه با ساختارها کپه ای، ثابت دی الکتریک ساختارهای دوبعدی پروسکایت های آلی- معدنی، ناهمسانگرد بوده و رفتار اپتیکی این مواد در راستاهای مختلف متفاوت می باشد [۱۰۵]. پروسکایت های دوبعدی را می توان به مانند یک چاه کوانتومی نگرینست که در آن لایه های معدنی به عنوان چاه آها و لایه های آلی دیواره آهای آن هستند. در این ساختارها، چاه ها که از ترکیبات معدنی تشکیل شده اند، به شدت قطبشپذیر بوده در حالی که دیواره ها، که از ترکیبات آلی ساخته شده اند قطبشپذیری بسیار کمی دارند [۱۱۶, ۱۱۷]. محاسبات نظری ای که پیش از این در مورد پروسکایت های دوبعدی انجام شده است نشان داده اند که ثابت دی الکتریک لایه های معدنی بسیار بزرگتر از ثابت دی

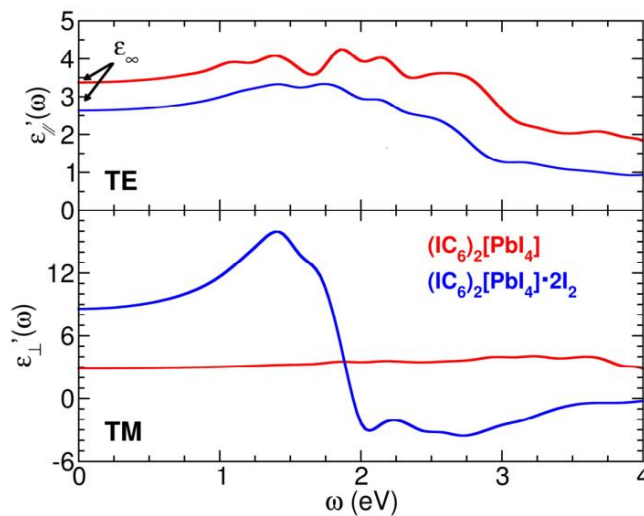
^۱Quantum-well

^۲Well

^۳Barrier

الکتریک لایه های آلی می باشند [۱۱۸, ۱۱۹]. لذا در ساختارهای چندلایه که تعداد لایه های معدنی افزایش می یابند، ثابت دی الکتریک نسبت به ساختارهای تک لایه بزرگتر بدست آمده است.

پیش از این، اسمیت و همکارانش [۱۱۹]، به محاسبه ی ثابت دی الکتریک استاتیک در راستاهای موازی و عمود بر سطح پرو سکایت های دو بعدی آلی-معدنی $(IC_6)_2[PbI_4]$ و $(IC_6)_2[PbI_4].2I_2$ پرداخته اند. محاسبات آنها نشان داد که ثابت دی الکتریک استاتیک ساختارهای $(IC_6)_2[PbI_4]$ و $(IC_6)_2[PbI_4].2I_2$ برای راستاهای موازی با سطح به ترتیب $3/4$ و $2/6$ و برای راستاهای عمودی بر سطح به ترتیب 3 و $8/5$ می باشند. نتایج نشان داد که به دلیل افزایش تعداد اتم های معدنی در ساختار $(IC_6)_2[PbI_4].2I_2$ در راستاهای عمود بر سطح، ثابت دی الکتریک استاتیک بیش از دو برابر افزایش یافته $(8/5)$ است.



شکل ۴-۲۷: قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ساختارهای $(IC_6)_2[PbI_4]$ و $(IC_6)_2[PbI_4].2I_2$ برای راستاهای الف) موازی و ب) عمودی [۱۱۹].

ثابت دی الکتریک استاتیک محاسبه شده برای ساختار تک لایه $(BA)_2SnI_4$ برای راستاهای موازی و عمودی به ترتیب $21/24$ و $4/36$ گزارش شده است [۱۰۵]. در این ماده، با افزایش تعداد لایه های

معدنی به دو لایه، ثابت دی الکتریک استاتیک برای راستاهای موازی و عمودی به ترتیب $34/05$ و $11/71$ محاسبه شدند. افزایش لایه های معدنی به ۳ لایه، ثابت دی الکتریک استاتیک برای راستاهای موازی و عمودی را به $47/99$ و $9/77$ افزایش می دهد. همانطور که پیشتر اشاره شد، لایه های معدنی ثابت دی الکتریک استاتیک بزرگتری نسبت به بخش آلی دارند که با افزایش تعداد لایه ها منجر به افزایش ثابت دی الکتریک میانگین شده است.

ساپوری^۱ و همکارانش [۱۱۸] نیز ثابت دی الکتریک استاتیک ساختارهای تک لایه $MAPbI_3$ و $MAPbBr_3$ را برای راستاهای موازی با سطح به ترتیب $4/2$ و $3/3$ محاسبه کرده اند. علاوه بر این، آنها نشان دادند که کاتیون ها تاثیر بسیار کمی بر روی تابع دی الکتریک ساختار کپه ای و لایه ای پروسکایت های آلی-معدنی دارند و آنچه منجر به تفاوت تابع دی الکتریک ساختار کپه ای و لایه ای می شود قطبشپذیری لایه ها در ساختارهای لایه ای می باشد. همچنین بررسی آنها بر ساختارهای لایه ای $CsPbI_3$ نیز نشان داد که وجود کاتیون های معدنی (Cs^{2+}) در این دسته از پروسکایت ها منجر به افزایش چشمگیر ثابت دی الکتریک استاتیک ($22/6$) می گردد، در حالی که وجود کاتیون های آلی (MA^{2+}) مانع از تفاوت چشمگیر ثابت دی الکتریک استاتیک در حالت لایه ای این دسته از مواد می شود. چنین اتفاقی پیش از این در مورد $CdSe$ اشباع شده با استات نیز گزارش شده است [۱۲۰]. کاتیون های آلی به سادگی می توانند تحت میدان الکتریکی خارجی تغییر جهت دهند و اثر میدان خارجی را پوشش بدهند.

نکته ی بعدی علت اختلاف ثابت دی الکتریک استاتیک در راستاهای عمودی و موازی می باشد که باید مورد بررسی قرار گیرد. گزارش ها حاکی از آن اند که زاویه ی پیوند های $X-Pb-X$ عامل اصلی در اختلاف ثابت دی الکتریک استاتیک در راستاهای موازی و عمود بر سطح می باشند [۱۰۵]. چرا که با

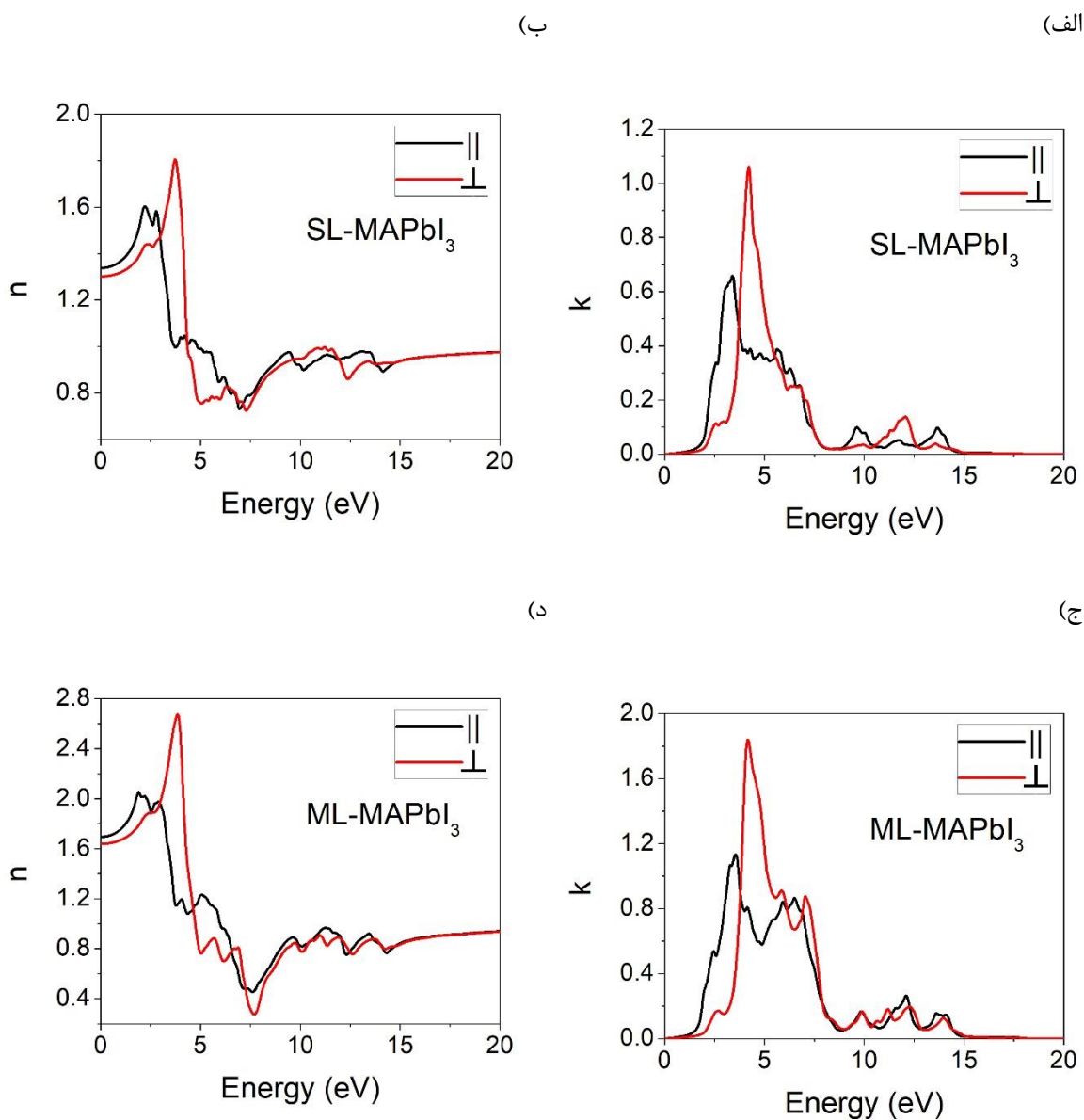
^۱Daniel Sapori
^۲Screen

کاهش این زاویه از حالت افقی و ایجاد چین خوردگی در پیوند های X-Pb-X امکان قطبش پذیری عمودی نیز تحت تاثیر میدان خارجی فراهم شده و منجر به افزایش ثابت دی الکتریک در این راستا می گردد، اما نزدیک بودن این زاویه به ۱۸۰ درجه، مانع از جابجایی یون ها در راستای عمود بر صفحه می گردد.

از آن جهت که دانستن ضریب شکست یک ماده برای کاربرد آن در ساخت قطعات اپتیکی مهم است لذا نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای چندلایه و تک لایه $MAPbX_3$ محاسبه شدند (شکل های ۴-۲۸ تا ۴-۳۰). در نواحی که ضریب شکست به طور سریع کاهش می یابد بیشترین میزان جذب را داریم همچنین در نواحی ای که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود. تمامی قله های ظاهر شده در طیف ضریب شکست $n(\omega)$ به قله های ظاهر شده در قسمت موهومی تابع دی الکتریک مربوطند. در نمودار ضریب خاموشی، قله ها نشانگر میزان پاشندگی فوتون ها در انرژی مورد نظر می باشد. اگر موج الکترومغناطیسی به سادگی در ماده نفوذ کند، ضریب خاموشی کوچک و اگر به سختی عبور کند ضریب خاموشی بزرگ خواهد بود.

در شکل ۴-۲۸ نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ساختارهای لایه ای و چندلایه ی $MAPbI_3$ رسم شده است. واکنش پارامترهای اپتیکی این ترکیب در راستاهای عمود و یا موازی با سطح نمونه، متفاوت بوده و گویای ناهمسانگردی اپتیکی این ساختار می باشد. بیشترین ضریب شکست برای ساختار تک لایه ی $MAPbI_3$ برای راستاهای \parallel و \perp ، به ترتیب ۱/۵۹ و ۱/۷۹ می باشد که در انرژی های $2/24 \text{ eV}$ و $3/70 \text{ eV}$ رخ می دهند. به علاوه، بیشترین ضریب شکست برای ساختار چندلایه $MAPbI_3$ برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر ۲/۰۰ و ۲/۶۵ می باشد که در انرژی های $2/01 \text{ eV}$ و $3/90 \text{ eV}$ رخ داده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که در هر دو ساختار تک لایه و چندلایه $MAPbI_3$ بیشترین ضریب شکست برای راستای عمودی رخ می دهد و مقدار آن برای ساختار چندلایه بزرگتر است.

بیشینه ی نمودار ضریب خاموشی ساختار تک لایه MAPbI_3 برای راستاهای \parallel و \perp ، به ترتیب در انرژی های $۳/۴۵$ و $۴/۲۶$ الکترون ولت و برای ساختار چند لایه MAPbI_3 به ترتیب در انرژی های $۳/۵۹$ و $۴/۱۲$ الکترون ولت رخ می دهد.

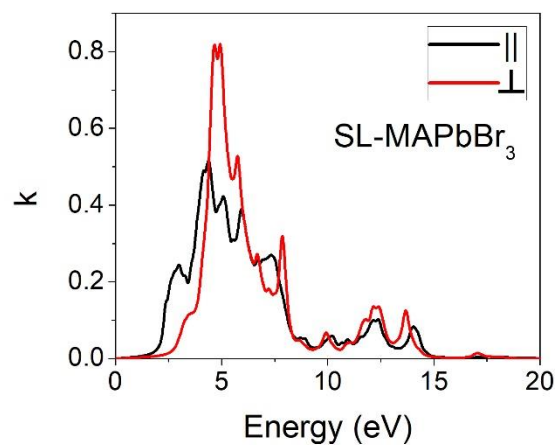
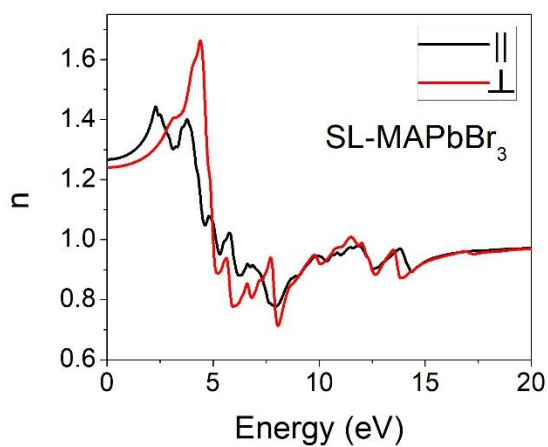


شکل ۴-۲۸: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbI_3 .

در شکل ۴-۲۹ نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ساختارهای لایه ای و چندلایه ای MAPbBr_3 نشان داده شده است. این پارامترهای اپتیکی در راستاهای عمودی و موازی با سطح متفاوت بوده و ناهمسانگرد می باشند. بیشینه ی ضریب شکست در راستای عمود بر سطح بزرگتر از راستای موازی با سطح می باشد. مقادیر بیشینه ی ضریب شکست در راستاهای \parallel و \perp با سطح برای ساختار چندلایه MAPbBr_3 به ترتیب ۱/۸۵ و ۲/۳۰ می باشند که در انرژی های ۲/۳۱ و ۴/۳۹ الکترون ولت رخ می دهند. همچنین، در مورد ساختارهای تک لایه MAPbBr_3 ، ضریب شکست برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب ۱/۴۴ و ۱/۶۵ می باشد که در انرژی های ۲/۲۹ و ۴/۴۳ الکترون ولت رخ داده اند. بررسی نمودار ضریب خاموشی این ساختار نشان می دهد که بیشینه ی ضریب خاموشی ساختار تک لایه MAPbBr_3 برای راستاهای \parallel و \perp ، به ترتیب در انرژی های ۴/۳۲ و ۴/۶۵ الکترون ولت رخ می دهد. همچنین بیشینه ی نمودار ضریب خاموشی ساختار چند لایه MAPbBr_3 برای راستاهای \parallel و \perp ، به ترتیب در انرژی های ۴/۳۰ و ۴/۷۰ الکترون ولت رخ می دهد.

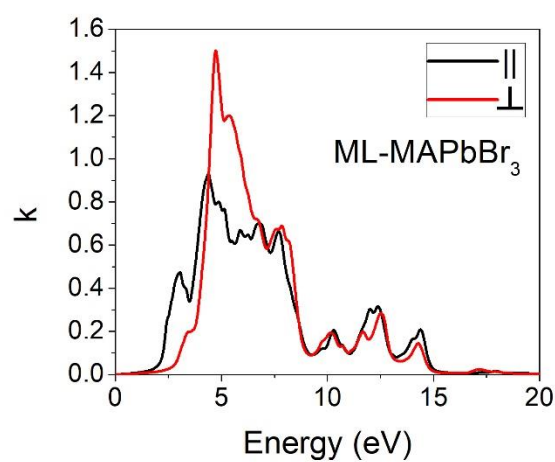
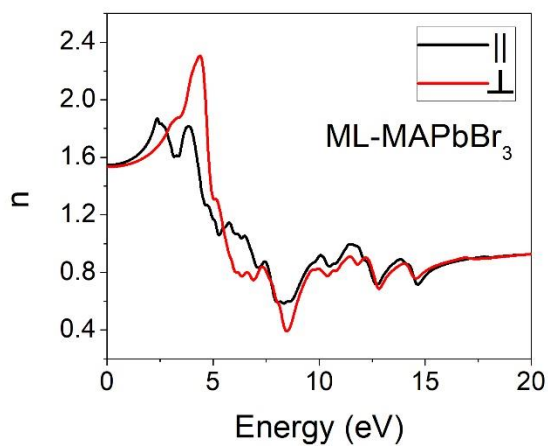
(الف)

(ب)



(د)

(ج)



شکل ۴-۲۹: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbBr_3 .

نمودارهای ضریب شکست و خاموشی ساختارهای لایه ای و چندلایه ی MAPbCl_3 نیز در شکل

۴-۳۰ رسم شده است. در این شکل رفتار ناهمسانگرد این ساختارها نسبت به راستاهای عمود و موازی با

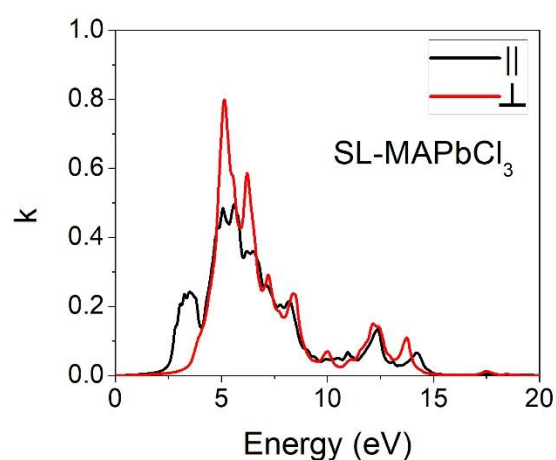
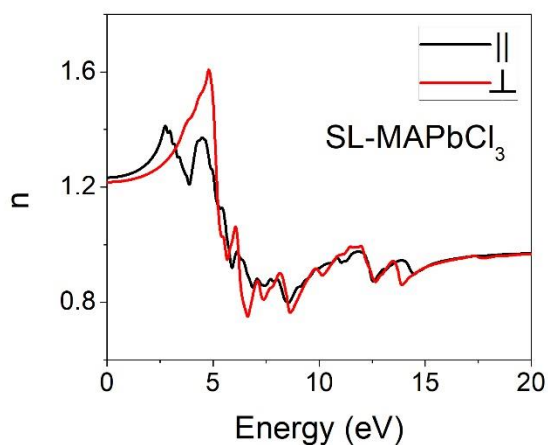
سطح به وضوح مشهود است.

در این ساختار بیشینه ی ضریب شکست برای راستای عمود بر سطح بزرگتر از راستای موازی با سطح می باشد. بیشینه ی ضریب شکست برای راستاهای \parallel و \perp برای ساختار چندلایه MAPbCl_3 به ترتیب برابر $1/79$ و $2/22$ می باشند که در انرژی های $2/78$ و $4/82$ الکترون ولت رخ می دهند. همچنین، برای ساختار تک لایه MAPbCl_3 بیشینه ضریب شکست برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب برابر $1/41$ و $1/60$ بوده که در انرژی های $2/72$ و $4/77$ الکترون ولت رخ داده اند.

بررسی نمودارهای ضریب خاموشی این نمونه نشان می دهد که بیشینه ی ضریب خاموشی در ساختار تک لایه MAPbCl_3 برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب در انرژی های $5/14$ و $5/16$ الکترون ولت رخ می دهد. همچنین بیشینه ی نمودار ضریب خاموشی ساختارهای چند لایه MAPbCl_3 برای راستاهای \parallel و \perp به ترتیب در انرژی های $5/16$ و $5/12$ الکترون ولت رخ می دهد. بررسی و مقایسه نتایج نشان می دهد که برای ساختارهای تک لایه و چند لایه ی MAPbCl_3 بیشینه ی ضریب خاموشی برای هر دو راستا، تقریباً در انرژی 5 eV رخ می دهد. در حالی که برای ساختار MAPbI_3 اختلاف میان راستاهای مختلف و ساختارهای مختلف قابل ملاحظه بوده است. به منظور مقایسه ی نتایج داده های بدست آمده برای ساختارهای MAPbX_3 در جدول ۴-۱۳ گزارش شده است.

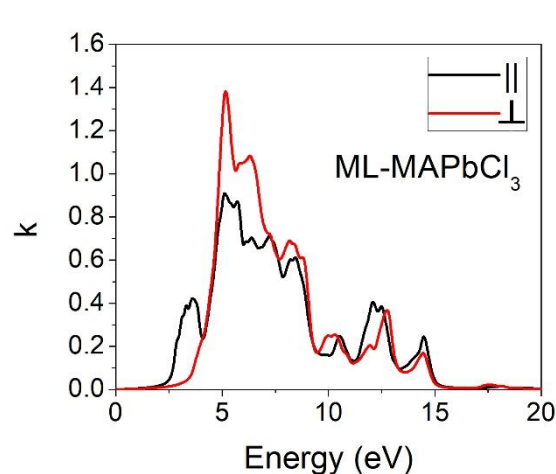
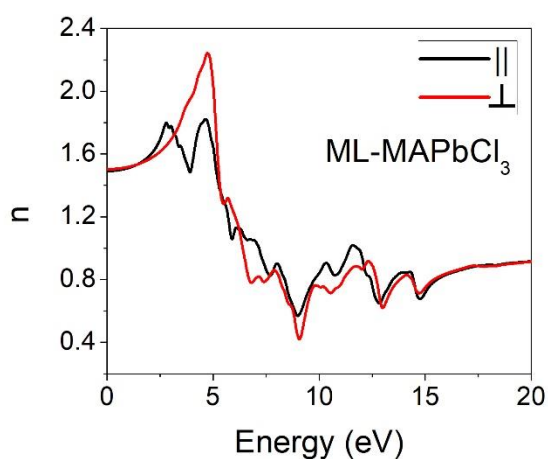
(الف)

(ب)



(د)

(ج)



شکل ۴-۳۰: نمودارهای ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbCl_3 .

همچنین به منظور مقایسه، مقادیر ضریب شکست استاتیک (ضریب شکست در فرکانس صفر) ساختارهای تک لایه و چند لایه ی MAPbX_3 برای راستاهای موازی و عمود بر سطح نمونه ها در جدول ۴-۱۴ گزارش شده اند. بررسی و مقایسه نتایج نشان می دهد، ضریب شکست استاتیک نمونه ها با افزایش

شعاع هالوزن ها، افزایش می یابد. همچنین ضریب شکست استاتیک ساختارهای تک لایه از ساختارهای چندلایه کوچکتر است.

جدول ۴-۱۳: بیشینه ی ضریب شکست (n) و انرژی مربوط به بیشینه ی ضریب شکست و ضریب خاموشی (k).

نمونه	بیشینه شریب شکست		انرژی بیشینه ضریب شکست (eV)		انرژی بیشینه ضریب خاموشی (eV)	
		⊥		⊥		⊥
SL-MAPbCl ₃	۱/۴۱	۱/۶۰	۲/۷۲	۴/۷۷	۵/۱۴	۵/۱۶
SL-MAPbBr ₃	۱/۴۴	۱/۶۵	۲/۲۹	۴/۴۳	۴/۳۲	۴/۶۵
SL-MAPbI ₃	۱/۵۹	۱/۷۹	۲/۲۴	۳/۷۰	۳/۴۵	۴/۲۶
ML-MAPbCl ₃	۱/۷۹	۲/۲۲	۲/۷۸	۴/۸۲	۵/۱۶	۵/۱۲
ML-MAPbBr ₃	۱/۸۵	۲/۳۰	۲/۳۱	۴/۳۹	۴/۳۰	۴/۷۰
ML-MAPbI ₃	۲/۰۰	۲/۶۵	۲/۰۱	۳/۹۰	۳/۵۹	۴/۱۲

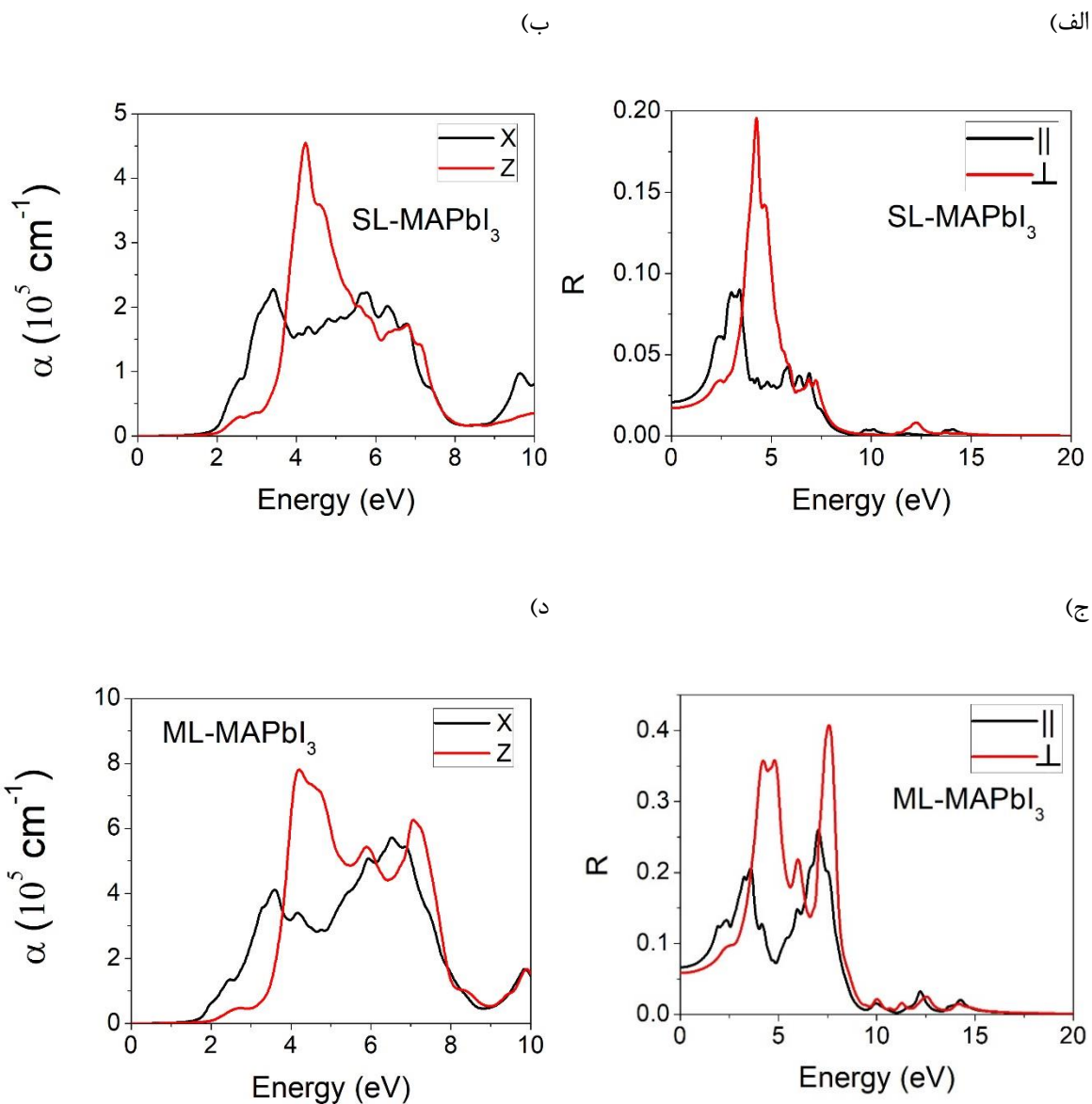
جدول ۴-۱۴: مقادیر ضریب شکست استاتیک راستاهای موازی و عمود بر سطح ساختارهای چندلایه و تک لایه ی MAPbX₃.

نمونه	ضریب شکست استاتیک	
		⊥
SL-MAPbCl ₃	۱/۲۴	۱/۲۲
SL-MAPbBr ₃	۱/۲۶	۱/۲۴
SL-MAPbI ₃	۱/۳۵	۱/۳۱
ML-MAPbCl ₃	۱/۴۹	۱/۵۰
ML-MAPbBr ₃	۱/۵۵	۱/۵۳
ML-MAPbI ₃	۱/۷۱	۱/۷۱

در ادامه بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، ضرایب جذب و بازتابندگی ساختارهای تک لایه و چند لایه $MAPbX_3$ نیز محاسبه شدند. همانطور که می دانیم در نمودارهای جذب، انتظار داریم جذب از یک انرژی آستانه که لبه ی جذب نامیده می شود آغاز و سپس با افزایش انرژی فوتون فرودی افزایش یابد. بنابراین قله های اصلی در نمودار ضریب جذب در انرژی هایی مشابه با قله های اصلی در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک واقع می شوند. این قله ها نشان دهنده ی گذار های الکترونی از نوار ظرفیت به نوار رسانش می باشند. به منظور استفاده در کاربردهای اپتیکی قله هایی که در ناحیه ی نور مرئی (حدود $3 - 1/7$ eV) واقع می شوند مورد توجه هستند.

نمودارهای مربوط به ضرایب جذب و بازتابندگی ساختارهای لایه ای و چندلایه $MAPbI_3$ در شکل ۲۹-۴ نشان داده شده است. بررسی نمودار ضریب جذب این نمونه نشان می دهد که لبه ی جذب برای راستاهای \parallel و \perp ساختار تک لایه ی $MAPbI_3$ ، به ترتیب در انرژی $1/71$ eV و $1/95$ eV بوده و برای راستاهای \parallel و \perp ساختار چندلایه ی $MAPbI_3$ ، $1/59$ eV و $1/95$ eV رخ داده اند.

علاوه بر این، نخستین قله ی نمودار بازتابندگی برای راستاهای \parallel و \perp ساختار تک لایه ی $MAPbI_3$ ، به ترتیب در انرژی $3/48$ eV و $4/33$ eV بوده و برای راستاهای \parallel و \perp ساختار چندلایه ی $MAPbI_3$ ، در انرژی $2/94$ eV و $4/23$ eV رخ داده اند. در این بین تنها قله ی نمودار بازتابندگی قطبش موازی با سطح ساختار چندلایه ی $MAPbI_3$ در ناحیه ی نور مرئی قرار دارد.



شکل ۴-۳۱: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbI_3 .

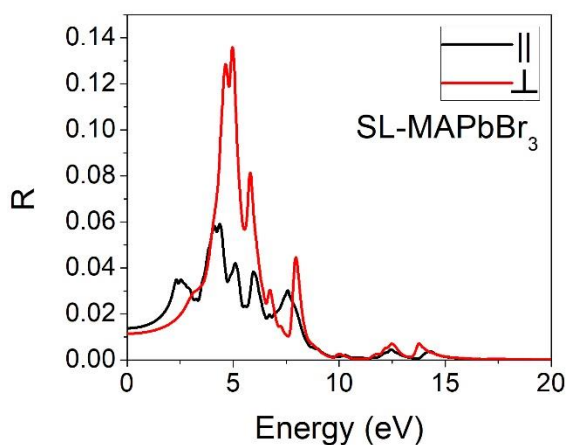
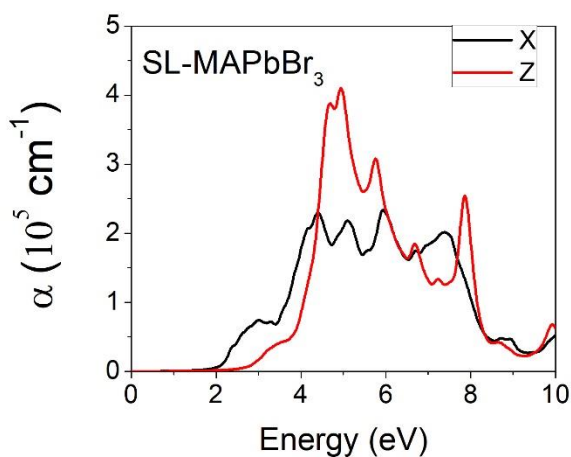
ناهمسانگردی اپتیکی ساختارهای تک لایه و چندلایه MAPbI_3 در بررسی رفتار طیف های جذب و

بازتاب برای راستاهای \parallel و \perp نیز مشهود است.

نمودارهای بازتابندگی و ضریب جذب ساختارهای تک لایه و چندلایه MAPbBr₃ در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که اولین لبه ی جذب برای راستاهای || و ⊥ ساختار تک لایه MAPbBr₃، به ترتیب در انرژی های ۲/۰۱ eV و ۲/۴۴ eV بوده و برای راستاهای || و ⊥ ساختار چندلایه ی MAPbBr₃، ۲/۱۲ eV و ۲/۶۴ eV واقع شده اند.

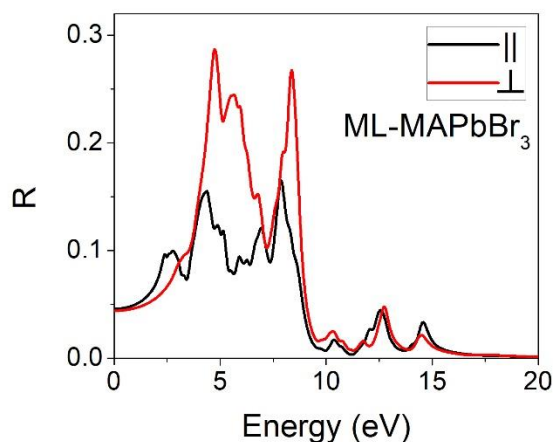
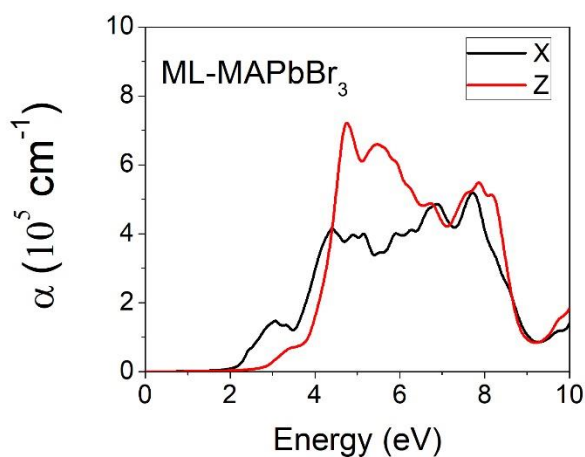
(ب)

(الف)



(د)

(ج)



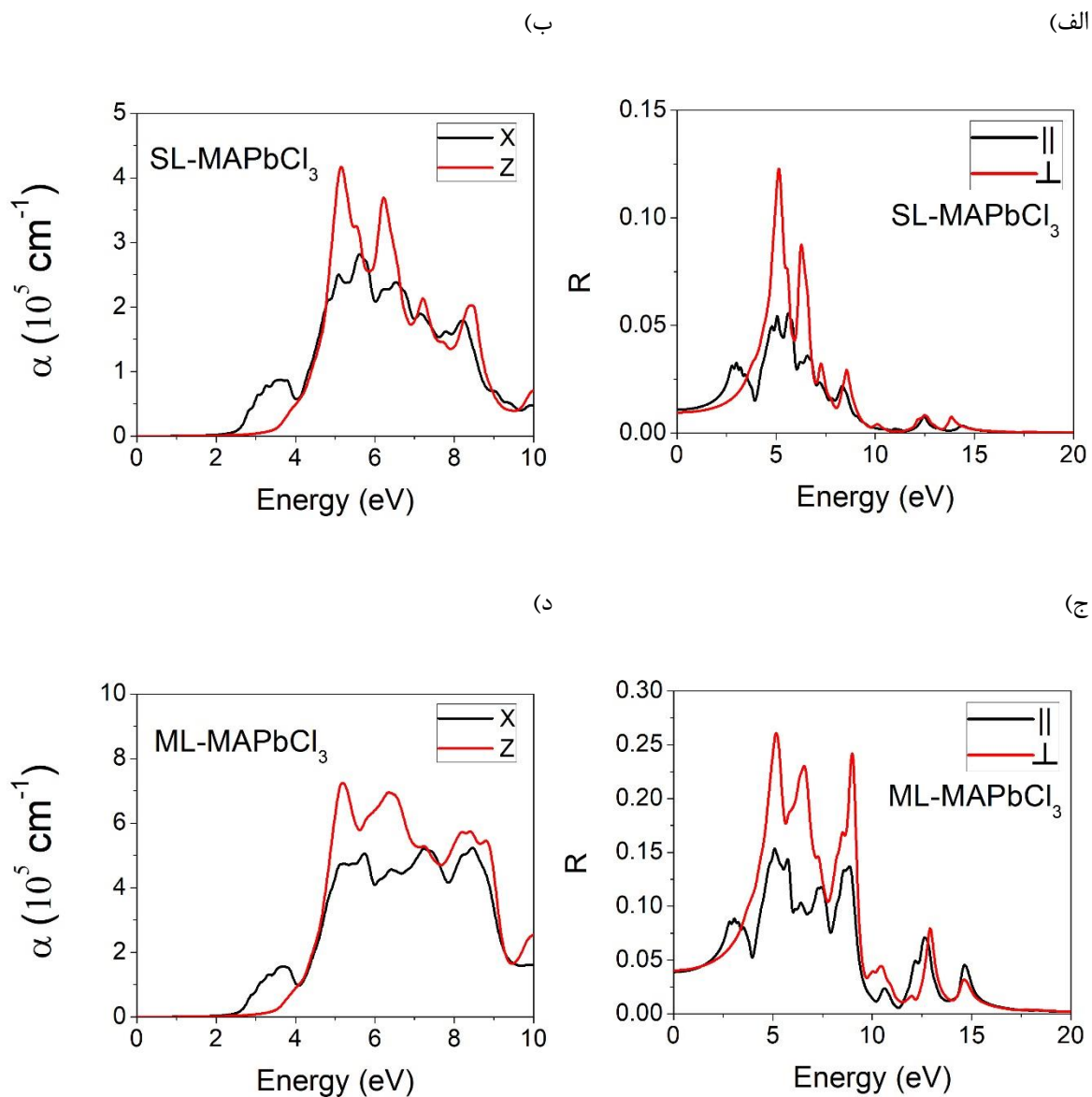
شکل ۴-۳۲: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbBr₃.

در شکل ۴-۳۲ نخستین قله در نمودار بازتابندگی برای راستاهای \parallel و \perp ساختار تک لایه ی MAPbBr_3 ، به ترتیب در انرژی $4/12 \text{ eV}$ و $4/64 \text{ eV}$ بوده و برای راستاهای \parallel و \perp ساختار چندلایه ی MAPbBr_3 در انرژی $2/43 \text{ eV}$ و $4/69 \text{ eV}$ رخ داده اند. در این مورد نیز، مانند ساختار لایه ای MAPbI_3 تنها قله ی نمودار بازتابندگی در راستای موازی با سطح ساختار چندلایه ی MAPbBr_3 در ناحیه ی نور مرئی قرار گرفته است.

با توجه به شکل ۴-۳۳ لبه ی جذب برای راستاهای \parallel و \perp ساختار تک لایه ی MAPbCl_3 ، به ترتیب در انرژی های $2/35 \text{ eV}$ و $3/03 \text{ eV}$ و برای راستاهای \parallel و \perp ساختار چندلایه ی MAPbCl_3 در انرژی های $2/50 \text{ eV}$ و $2/85 \text{ eV}$ واقع شده اند.

در نمودار بازتابندگی، نخستین قله ی نمودار برای راستاهای \parallel و \perp ساختار تک لایه ی MAPbCl_3 ، به ترتیب در انرژی $2/84 \text{ eV}$ و $5/15 \text{ eV}$ بوده و برای راستاهای \parallel و \perp ساختار چندلایه ی MAPbCl_3 در انرژی $2/99 \text{ eV}$ و $5/25 \text{ eV}$ رخ داده اند. در این مورد، بر خلاف دو ساختار لایه ای MAPbI_3 و MAPbBr_3 قله ی نمودار بازتابندگی راستاهای موازی با سطح ساختار تک لایه و چندلایه ی MAPbCl_3 هر دو در ناحیه ی نور مرئی قرار گرفته اند.

انرژی مربوط به لبه جذب مشاهده شده نمودارهای ضریب جذب برای راستاهای عمود و موازی ساختارهای MAPbX_3 در جدول ۴-۱۵ گزارش شده است. همانگونه که در نمودارهای مربوطه نیز مشاهده گردید، لبه ی جذب برای راستای موازی کوچکتر از لبه ی جذب راستاهای عمودی بودند. با این وجود تمامی لبه های جذب برای راستاهای موازی و عمودی ساختارهای تک لایه و چندلایه ی MAPbX_3 در ناحیه ی نور مرئی قرار داشتند که این از منظر کاربرد این ساختار به عنوان لایه جاذب در سلول های خورشیدی حائز اهمیت است.



شکل ۴-۳۳: نمودارهای ضریب جذب (α) و بازتابندگی (R) ساختارهای تک لایه (الف، ب) و چندلایه (ج، د) MAPbCl_3 .

بررسی و مقایسه مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۱۵ نشان می دهد که با افزایش شعاع هالوژن ها، یک جابجایی قرمز در موقعیت قله ها مشاهده می شود. این روند کاملاً با روند تغییرات گاف نواری این ساختارها مطابقت دارد. علت این امر نیز می تواند به میزان همپوشانی اوربیتال های p اتم های هالوژن و

اوربیتال s اتم سرب، تشکیل دهنده ی لبه ی نوار ظرفیت، مربوط باشد که با افزایش شعاع هالوژن ها افزایش می یابد. این افزایش همپوشانی می تواند باعث یک برهمکنش ضدپیوندی قوی گردد که منجر به افزایش انرژی لبه ی نوار ظرفیت و در نتیجه کاهش گاف نواری گردد [۱۱۲]. این روند کاهش لبه ی جذب با افزایش تعداد لایه ها پیش از این نیز برای پروسکایت های دوبعدی آلی-معدنی دیگری نیز گزارش شده است. لبه ی جذب بدست آمده برای ساختارهای $(GA)(MA)_nPb_nI_{3n+1}$ برای لایه های ۱، ۲، ۳، $n=$ به ترتیب ۲/۲۷، ۱/۹۹ و ۱/۷۳ الکترون ولت بدست آمده است [۱۲۱]. در این ساختارها با افزایش تعداد لایه ها لبه ی جذب جابجایی قرمز داشته است. افزایش انرژی لبه ی جذب با کاهش تعداد لایه ها در ساختارهای $(PEA)(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ نیز گزارش شده است، بطوری که با کاهش تعداد لایه ها از حالت کپه ای به یک لایه، لبه ی جذب از $1/5$ eV به $1/65$ eV افزایش یافته است [۱۲۲].

لبه جذب محاسبه شده برای ساختار تک لایه $(BA)_2SnI_4$ نیز نشان می دهد که با افزایش تعداد لایه ها، لبه جذب، جابجایی قرمز پیدا کرده و لبه ی جذب به سمت انرژی های کمتر جابجا می شود. لبه ی جذب محاسبه شده برای ساختارهای تک لایه و چندلایه $(BA)_2SnI_4$ کاملاً با گاف نواری بنیادی این ترکیبات همخوانی دارد ($2/31$ eV، $n=2$ ، $1/85$ eV، $n=1$) [۱۰۵]. در صورتی که اختلاف گاف نواری اپتیکی به اندازه ی انرژی بستگی اکسیتون ها از گاف نواری الکترونی کوچکتر می باشد، با کاهش ضخامت ساختارهای لایه ای پروسکات های آلی-معدنی، به دلیل محدودیت کوانتومی رخ داده، انرژی بستگی اکسیتون ها افزایش می یابد [۱۱۸].

با نگاهی دقیقتر به نمودار ضریب جذب در می یابیم که تمامی ساختارهای مورد بررسی دارای ضریب جذب بالایی از مرتبه ی 10^5 cm^{-1} می باشند. بخش معدنی این ترکیبات علت اصلی شدت بالای جذب در این ساختارها می باشد و هرچه تعداد لایه های معدنی افزایش می یابند میزان جذب نیز افزایش می یابد [۱۰۵]. به همین دلیل بیشینه ی نمودار ضریب جذب ساختارهای چند لایه تقریباً دو برابر

ساختارهای تک لایه است. محاسباتی که پیش از این نیز توسط اسکنون^۱ و همکارانش بر روی ساختارهای تک لایه و چندلایه ی پروسکایت پایه قلع $(\text{BA})_2\text{SnI}_4$ انجام داده اند نیز ضریب جذب بالایی از مرتبه ی 10^5 cm^{-1} را نشان می دهد [۱۰۵].

جدول ۴-۱۵: انرژی لبه جذب اپتیکی برای راستاهای موازی و عمود بر سطح ساختارهای تک لایه و چندلایه ی MAPbX_3 .

نمونه	گاف نواری استخراج شده از ساختار نواری (eV)	لبه ی جذب اپتیکی (eV)	
			⊥
SL-MAPbCl ₃	۲/۷۰	۲/۳۵	۳/۰۳
SL-MAPbBr ₃	۲/۱۸	۲/۰۱	۲/۴۴
SL-MAPbI ₃	۲/۰۰	۱/۷۱	۱/۹۵
ML-MAPbCl ₃	۲/۶۷	۲/۵۰	۲/۸۵
ML-MAPbBr ₃	۲/۱۶	۲/۱۲	۲/۶۴
ML-MAPbI ₃	۱/۷۶	۱/۵۹	۱/۹۵

^۱David O. Scanlon

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و کارهای آینده

۵-۱- مقدمه

در این رساله به بررسی خواص الکترونی، مکانیکی و اپتیکی فاز کپه ای و نانولایه های پرو سکایت های هیبریدی آلی-معدنی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) پرداخته شده است. فاز کپه ای این مواد در دماهای بالاتر از دمای اتاق که معادل دمای کار ماده تحت نور خورشید در سلول های خورشیدی می باشد، در فاز مکعبی قرار دارند. لذا در قدم اول فاز مکعبی ساختارهای کپه ای MAPbX_3 ، مورد بررسی قرار گرفت. یکی از مشکلات عمده ی ساختار های MAPbX_3 ناپایداری آنها در دمای بالا می باشد. تحقیقات نشان داده است که ساختارهای دوبعدی این ترکیبات پایداری بالاتری نسبت به حالت کپه ای آنها دارند. نانو ساختارهای دوبعدی این ترکیبات دارای فرم های گوناگونی می باشند که در این رساله، نانو ساختار دو بعدی تک لایه (SL-MAPbX_3) و دیگری نانو ساختار دوبعدی چندلایه (ML-MAPbX_3) مورد بررسی قرار گرفتند.

۵-۲- خواص الکترونی

بررسی ها و محاسبات نشان دادند که خواص الکترونی این ترکیبات تحت تاثیر مستقیم نوع هالوژن ($X=\text{Cl, Br, I}$) موجود در آن تغییرات ملموسی می کنند. با افزایش شعاع هالوژن ($R_{\text{Cl}} < R_{\text{Br}} < R_{\text{I}}$) گاف نواری مستقیمی به ترتیب برابر ۲/۲۷، ۱/۸۲ و ۱/۵۵ الکترون ولت برای این ترکیبات محاسبه شده اند. گرچه این محاسبات با تقریب ساده ی GGA-PBEsol انجام شده است اما همخوانی بسیار خوبی با نتایج تجربی داشته است. به علاوه به منظور بررسی اثرات نسبیتی اتم سنگین سرب در این ترکیبات، خواص الکترونی این ترکیبات با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین-مدار نیز مورد بررسی قرار گرفت که به هیچ عنوان مطابقت خوبی با نتایج تجربی نداشته است. در ادامه با مدل سازی و بهینه سازی ساختار های دو

بعدی تک لایه و لایه ای خواص الکترونی نانولایه های این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است. گاف نواری محاسبه شده برای حالت لایه ای پروسکایت های MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) به ترتیب ۲/۶۷، ۲/۱۶ و ۱/۷۶ الکترون ولت برای ترکیبات کلردار، برم دار و یددار بدست آمد. همچنین گاف نواری حالت تک لایه ی پروسکایت های MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) به ترتیب ۲/۷۰، ۲/۱۸ و ۲/۰۰ می باشند. اثر محدودیت کوانتومی منجر به افزایشی از مرتبه ی چند دهم الکترون ولتی گاف نواری در حالت لایه ای و تک لایه ی این ترکیبات نسبت به حالت کپه ای شده است.

همچنین، روند کاهش گاف نواری با افزایش شعاع هالوژن ها به همپوشانی اوربیتال های p هالوژن و s سرب در نوار ظرفیت مربوط می باشد. با افزایش شعاع هالوژن ($R_{\text{Cl}} < R_{\text{Br}} < R_{\text{I}}$) همپوشانی این اوربیتال ها بیشتر شده و برهمکنش های ضدپیوندی شدید، لبه ی نوار ظرفیت را به سمت انرژیهای بزرگتر و گاف کوچکتر هدایت می کند.

۳-۵- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی این ساختار با رهیافت انرژی- کرنش مورد مطالعه قرار گرفت است. در این رهیافت با اعمال کرنش و تغییر شکل ساختارها به کمک ماتریس های تغییر شکل ویژه، و با استفاده از نمودار انرژی-کرنش بدست آمده ضرایب الاستیک این ساختارها محاسبه شدند. در ادامه به کمک روابط این ضرایب با پارامترهای مکانیکی ای از قبیل مدول یانگ، بالک، برشی و ضریب پواسون، رفتار الاستیکی این ساختارها مورد بررسی قرار گرفته است.

مقادیر مدول یانگ، حجمی، برشی و ضریب پواسون ساختارهای مورد بررسی در این کار و نیز کارهای نظری و تجربی دیگران مقایسه شدند. نتایج بدست آمده نشان دادند که محاسبات انجام شده به

کمک تقریب PBEsol با مقادیر تجربی همخوانی بسیار خوبی دارند. علاوه بر این، نتایج نشان می دهند که با افزایش شعاع هالوژن ها پارامترهای مکانیکی با کاهش روبرو هستند. بدین ترتیب روند تغییرات مدول یانگ ($E_I < E_{Br} < E_{Cl}$)، مدول حجمی ($B_I < B_{Br} < B_{Cl}$) و مدول برشی ($G_I < G_{Br} < G_{Cl}$) با کاهش شعاع هالوژن ها ($R_{Cl} < R_{Br} < R_I$) افزایش می یابند. روند کاهش پارامترهای مکانیکی با افزایش شعاع هالوژن ها به کاهش قدرت پیوند های X-Pb-X با افزایش شعاع هالوژن ها مربوط است.

از آنجایی که تراکم پذیری نسبت معکوسی با مدول حجمی دارد و کمترین مدول حجمی نیز مربوط به ترکیبات ید دار می باشد و در نتیجه این ترکیب تراکم پذیری بسیار بالایی خواهد داشت و بسیار انعطاف پذیرتر می باشد. به همین دلیل $MAPbI_3$ می تواند ناهموازی های احتمالی زیرلایه و تنش های ناشی از عدم تطابق ناشی از انبساط های دمایی آن را بهتر تحمل کند بدون آنکه از سطح کنده شود. در مقابل، مقاومت مکانیکی این ساختارها در مقایسه با ویفرهای سیلیکونی (از مرتبه 0.2 GPa) که برای ساخت سلول های خورشیدی سیلیکونی استفاده می شود ۱۰۰ برابر بیشتر است و یا نسبت به انعطاف پذیرترین سلول های خورشیدی پلیمری (از مرتبه $1/7 \text{ GPa} - [95-91] \cdot 0.8$) ۲۵-۱۲ برابر بیشتر است، از این رو جهت ساخت سلولهای خورشیدی انعطاف پذیر بسیار مناسب می باشند.

۴-۵- خواص اپتیکی

از آنجایی که دانستن پارامترها اپتیکی مواد برای ساخت قطعات اپتیکی بسیار حائز اهمیت است، با محاسبه ی قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک این ساختارها، بسیاری از ضرایب و طیف های اپتیکی این ترکیبات محاسبه شدند. ضرایبی مانند، ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و بازتابندگی از جمله پارامترهای اپتیکی ای هستند که در این رساله مورد بررسی دقیق قرار گرفتند. نکته

ی بسیار مهم مرتبه ی بالای ضریب جذب این ترکیبات از مرتبه ی 10^5 cm^{-1} که بخش معدنی این ترکیبات عامل اصلی این جذب بالا می باشند. همچنین وجود کاتیون های آلی در این ترکیبات عامل کاهش چشمگیر ثابت دی الکتریک استاتیک آنها در مقایسه با پروسکایت های همچون CsPbI_3 بوده است.

در این مقاله به بررسی دقیق خواص الکترونی و اپتیکی ساختارهای تک لایه و چندلایه MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) پرداخته شده است تا قابلیت های فوتوولتاییک آن پیشبینی گردد. نتایج نشان می دهد که ساختارهای تک لایه و چندلایه MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) دارای گاف نواری در ناحیه ی نور مرئی بوده و همچنان می توانند به عنوان مواد جاذب نور مرئی در سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند. گاف محاسبه شده برای این ساختارها در بازه $1/76$ تا $2/70 \text{ eV}$ بدست آمده اند. همچنین با محاسبه ی قسمت موهومی تابع دی الکتریک این ساختارها، صحت گاف الکترونی بنیادی مورد تایید قرار گرفته است. نتایج مربوط به قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نشان داد که SDC ساختارهای لایه ای و تک لایه نسبت به ساختارهای سه بعدی کوچکتر می باشند. اما با این وجود پارامترهای اپتیکی این ترکیبات در راستای عمودی و یا موازی با لایه ها متفاوت می باشند. از این روی، ساختارهای لایه ای و تک لایه ی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) از نظر اپتیکی ناهمسانگرد هستند.

با این وجود، نتایج نشان می دهد که رفتار الکترونی و اپتیکی ساختارهای لایه ای و تک لایه ی MAPbX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) به منظور استفاده در سلول های خورشیدی مناسب بوده و به واسطه ی پایداری دمایی بالایشان می توانند کاربرد عملی این ساختارها را تضمین کند.

۵-۵- پیشنهادات برای مطالعات آتی

- بررسی تاثیر حضور کاتیون های آلی دیگری همچون فورمامیدینیوم در خواص نانو صفحات پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی.
- بررسی خواص نانو صفحات پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی در حضور زیرلایه هایی همچون TiO_2 و ZnO .
- بررسی پایداری نانو صفحات پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی در حضور رطوبت و مولکول های آب.
- بررسی ترابرد الکترونی نانو صفحات پروسکایت های هیبریدی آلی-معدنی به منظور بررسی امکان ساخت دیودهای نور.

مراجع

- [1] Beard MC, Luther JM, & Nozik AJ (2014) The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nature nanotechnology* 9(12):951.
- [2] Shockley W & Queisser HJ (1961) Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics* 32(3):510-519.
- [3] Ohl RS (1946) Light-sensitive electric device. (Google Patents).
- [4] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, & Dunlop ED (2015) Solar cell efficiency tables (version 46). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23(7):805-812.
- [5] Leo K (2015) Perovskite photovoltaics: Signs of stability. *Nature nanotechnology* 10(7):574.
- [6] Green MA, Ho-Baillie A, & Snaith HJ (2014) The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics* 8(7):506.
- [7] Im J-H, Lee C-R, Lee J-W, Park S-W, & Park N-G (2011) 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* 3(10):4088-4093.
- [8] Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, & Snaith HJ (2012) Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*:1228604.
- [9] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, & Grätzel M (2013) Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* 499(7458):316.
- [10] Liu M, Johnston MB, & Snaith HJ (2013) Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* 501(7467):395.
- [11] Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, & Seok SI (2014) Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature materials* 13(9):897.

- [12] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T-b, Duan H-S, Hong Z, You J, Liu Y, & Yang Y (2014) Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* 345(6196):542-546.
- [13] Jeon NJ, Noh JH, Yang WS, Kim YC, Ryu S, Seo J, & Seok SI (2015) Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature* 517(7535):476.
- [14] Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, Kim YC, Ryu S, Seo J, & Seok SI (2015) High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 348(6240):1234-1237.
- [15] Li X, Tschumi M, Han H, Babkair SS, Alzubaydi RA, Ansari AA, Habib SS, Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, & Grätzel M (2015) Outdoor performance and stability under elevated temperatures and long-term light soaking of triple-layer mesoporous perovskite photovoltaics. *Energy Technology* 3(6):551-555.
- [16] Li X, Dar MI, Yi C, Luo J, Tschumi M, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, Han H, & Grätzel M (2015) Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. *Nature chemistry* 7(9):703-711.
- [17] Loi MA & Hummelen JC (2013) Hybrid solar cells: perovskites under the sun. *Nature materials* 12(12):1087.
- [18] Wenk H-R & Bulakh A (2016) Minerals: their constitution and origin (*Cambridge University Press*).
- [19] Mitzi DB (1999) Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials. *Progress in inorganic chemistry*:1-121.
- [20] Polyakov AO, Arkenbout AH, Baas J, Blake GR, Meetsma A, Caretta A, van Loosdrecht PHM, & Palstra TTM (2011) Coexisting ferromagnetic and ferroelectric order in a CuCl₄-based organic-inorganic hybrid. *Chemistry of Materials* 24(1):133-139.
- [21] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, & Miyasaka T (2009) Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* 131(17):6050-6051.
- [22] Eperon GE, Burlakov VM, Docampo P, Goriely A, & Snaith HJ (2014) Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials* 24(1):151-157.
- [23] Stranks SD & Snaith HJ (2015) Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology* 10(5):391.
- [24] Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, Menelaou C, Alcocer MJP, Leijtens T, Herz LM, Petrozza A, & Snaith HJ (2013) Electron-hole diffusion lengths exceeding 1

- micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* 342(6156):341-344.
- [25] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim SS, Lam YM, Grätzel M, Mhaisalkar S, & Sum TC (2013) Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science* 342(6156):344-347.
- [26] Mikhnenko OV, Azimi H, Scharber M, Morana M, Blom PWM, & Loi MA (2012) Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers. *Energy & Environmental Science* 5(5):6960-6965.
- [27] Snaith HJ, Abate A, Ball JM, Eperon GE, Leijtens T, Noel NK, Stranks SD, Wang JT-W, Wojciechowski K, & Zhang W (2014) Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *The journal of physical chemistry letters* 5(9):1511-1515.
- [28] Snaith HJ (2012) The perils of solar cell efficiency measurements. *Nature Photonics* 6(6):337.
- [29] Yang X, Yanagida M, & Han L (2013) Reliable evaluation of dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* 6(1):54-66.
- [30] Luque A & Hegedus S (2011) Handbook of photovoltaic science and engineering (*John Wiley & Sons*).
- [31] Niu G, Guo X, & Wang L (2015) Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 3(17):8970-8980.
- [32] Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, Wang Q, Dong Q, Bi C, Sharma P, Gruverman A, & Huang J (2015) Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices. *Nature materials* 14(2):193.
- [33] Chang YH, Park CH, & Matsuishi K (2004) First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead-Halide-Based Inorganic-Organic Perovskites (CH₃NH₃)₃PbX₃ and CsPbX₃ (X= Cl, Br, I). *Journal-Korean Physical Society* 44:889-893.
- [34] Borriello I, Cantele G, & Ninno D (2008) Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B* 77(23):235214.
- [35] Yin W-J, Yang J-H, Kang J, Yan Y, & Wei S-H (2015) Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry A* 3(17):8926-8942.
- [36] Yin W-J, Shi T, & Yan Y (2014) Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters* 104(6):063903.
- [37] Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, & Guo Z (2008) Formability of ABX₃ (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 64(6):702-707.

- [38] Baikie T, Fang Y, Kadro JM, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar SG, Graetzel M, & White TJ (2013) Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A* 1(18):5628-5641.
- [39] Stoumpos CC, Malliakas CD, & Kanatzidis MG (2013) Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic chemistry* 52(15):9019-9038.
- [40] Ball JM, Lee MM, Hey A, & Snaith HJ (2013) Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* 6(6):1739-1743.
- [41] Yin WJ, Shi T, & Yan Y (2014) Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Advanced Materials* 26(27):4653-4658.
- [42] Yin W-J, Yan Y, & Wei S-H (2014) Anomalous alloy properties in mixed halide perovskites. *The journal of physical chemistry letters* 5(21):3625-3631.
- [43] Egger DA & Kronik L (2014) Role of dispersive interactions in determining structural properties of organic–inorganic halide perovskites: insights from first-principles calculations. *The journal of physical chemistry letters* 5(15):2728-2733.
- [44] Wang Y, Gould T, Dobson JF, Zhang H, Yang H, Yao X, & Zhao H (2013) Density functional theory analysis of structural and electronic properties of orthorhombic perovskite CH₃NH₃PbI₃. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(4):1424-1429.
- [45] Menéndez-Proupin E, Palacios P, Wahnón P, & Conesa JC (2014) Self-consistent relativistic band structure of the (CH₃NH₃)PbI₃ perovskite. *Physical Review B* 90(4):045207.
- [46] Eames C, Frost JM, Barnes PRF, O'regan BC, Walsh A, & Islam MS (2015) Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature communications* 6:7497.
- [47] Weller MT, Weber OJ, Henry PF, Di Pumpo AM, & Hansen TC (2015) Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. *Chemical Communications* 51(20):4180-4183.
- [48] Kawamura Y, Mashiyama H, & Hasebe K (2002) Structural study on cubic-tetragonal transition of (CH₃NH₃)PbI₃. *Journal of the Physical Society of Japan* 71(7):1694-1697.
- [49] Feng J (2014) Mechanical properties of hybrid organic-inorganic (CH₃NH₃)BX₃ (B= Sn, Pb; X= Br, I) perovskites for solar cell absorbers. *Apl Materials* 2(8):081801.
- [50] Sun S, Fang Y, Kieslich G, White TJ, & Cheetham AK (2015) Mechanical properties of organic–inorganic halide perovskites, (CH₃NH₃)PbX₃ (X= I, Br and Cl), by nanoindentation. *Journal of Materials Chemistry A* 3(36):18450-18455.

- [51] Walsh A, Payne DJ, Egdel RG, & Watson GW (2011) Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model. *Chemical Society Reviews* 40(9):4455-4463.
- [52] Even J, Pedesseau L, Jancu J-M, & Katan C (2013) Importance of spin-orbit coupling in hybrid organic/inorganic perovskites for photovoltaic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4(17):2999-3005.
- [53] Lang L, Yang J-H, Liu H-R, Xiang HJ, & Gong XG (2014) First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX₃ halide perovskites. *Physics Letters A* 378(3):290-293.
- [54] Du MH (2014) Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* 2(24):9091-9098.
- [55] Brivio F, Butler KT, Walsh A, & Van Schilfgaarde M (2014) Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. *Physical Review B* 89(15):155204.
- [56] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Nazeeruddin MK, Grätzel M, & De Angelis F (2014) Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting. *Nano letters* 14(6):3608-3616.
- [57] Kittel C, McEuen P, & McEuen P (1996) Introduction to solid state physics (Wiley New York).
- [58] Giorgi G, Fujisawa J-I, Segawa H, & Yamashita K (2013) Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. *The journal of physical chemistry letters* 4(24):4213-4216.
- [59] Motta C, El-Mellouhi F, & Sanvito S (2015) Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. *Scientific reports* 5:12746.
- [60] Wehrenfennig C, Eperon GE, Johnston MB, Snaith HJ, & Herz LM (2014) High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced materials* 26(10):1584-1589.
- [61] Filip MR, Eperon GE, Snaith HJ, & Giustino F (2014) Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature communications* 5:5757.
- [62] Wooten F (2013) Optical properties of solids (Academic press).
- [63] Wang Y, Zhang Y, Zhang P, & Zhang W (2015) High intrinsic carrier mobility and photon absorption in the perovskite CH₃NH₃PbI₃. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(17):11516-11520.
- [64] De Wolf S, Holovsky J, Moon S-J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F-J, Yum J-H, & Ballif C (2014) Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The journal of physical chemistry letters* 5(6):1035-1039.

- [65] Motta C, El-Mellouhi F, Kais S, Tabet N, Alharbi F, & Sanvito S (2015) Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite CH₃NH₃PbI₃. *Nature communications* 6:7026.
- [66] Ahuja R, Blomqvist A, Larsson P, Pyykkö P, & Zaleski-Ejgierd P (2011) Relativity and the lead-acid battery. *Physical review letters* 106(1):018301.
- [67] Umari P, Mosconi E, & De Angelis F (2014) Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ perovskites for solar cell applications. *Scientific reports* 4:4467.
- [68] Ahmed T, Salim T, Lam YM, Chia EEM, & Zhu J-X (2015) Optical properties of organometallic perovskite: An ab initio study using relativistic GW correction and Bethe-Salpeter equation. *EPL (Europhysics Letters)* 108(6):67015.
- [69] Zhu X, Su H, Marcus RA, & Michel-Beyerle ME (2014) Computed and experimental absorption spectra of the perovskite CH₃NH₃PbI₃. *The journal of physical chemistry letters* 5(17):3061-3065.

[۷۰] صالحی, مبانی نظریه ی تابعی چگالی: انتشارات کردگار, ۱۳۸۷.

- [71] Hohenberg P & Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 136(3B):B864.
- [72] Kohn W & Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* 140(4A):A1133.
- [73] Perdew JP (1991) Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids'* 91 11.
- [74] Perdew JP, Burke K, & Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* 77(18):3865.
- [75] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, & Dabo I (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter* 21(39):395502.
- [76] Monkhorst HJ & Pack JD (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B* 13(12):5188.
- [77] Chen Q, De Marco N, Yang YM, Song T-B, Chen C-C, Zhao H, Hong Z, Zhou H, & Yang Y (2015) Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* 10(3):355-396.
- [78] Poglitsch A & Weber D (1987) Dynamic disorder in methyl ammonium trihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of chemical physics* 87(11):6373-6378.

- [79] Saidi WA & Choi JJ (2016) Nature of the cubic to tetragonal phase transition in methylammonium lead iodide perovskite. *The Journal of Chemical Physics* 145(14):144702.
- [80] Giorgi G, Fujisawa J-I, Segawa H, & Yamashita K (2014) Cation role in structural and electronic properties of 3D organic–inorganic halide perovskites: a dft analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* 118(23):12176-12183.
- [81] Bechtel JS, Seshadri R, & Van der Ven A (2016) Energy landscape of molecular motion in cubic methylammonium lead iodide from first-principles. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(23):12403-12410.
- [82] Brivio F, Frost JM, Skelton JM, Jackson AJ, Weber OJ, Weller MT, Goni AR, Leguy AMA, Barnes PRF, & Walsh A (2015) Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Physical Review B* 92(14):144308.
- [83] Létoublon A, Paofai S, Ruffle B, Bourges P, Hehlen B, Michel T, Ecolivet C, Durand O, Cordier S, & Katan C (2016) Elastic constants, optical phonons, and molecular relaxations in the high temperature plastic phase of the CH₃NH₃PbBr₃ hybrid perovskite. *The journal of physical chemistry letters* 7(19):3776-3784.
- [84] Stadler R, Wolf W, Podloucky R, Kresse G, Furthmüller J, & Hafner J (1996) Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi₂ by pseudopotential and all-electron techniques. *Physical Review B* 54(3):1729.
- [85] Nielsen OH & Martin RM (1983) First-principles calculation of stress. *Physical Review Letters* 50(9):697.
- [86] Wang H & Li M (2009) Ab initio calculations of second-, third-, and fourth-order elastic constants for single crystals. *Physical Review B* 79(22):224102.
- [87] Golezorkhtabar R, Pavone P, Spitaler J, Puschnig P, & Draxl C (2013) ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications* 184(8):1861-1873.
- [88] Nye JF (1985) Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices (*Oxford university press*).
- [89] Lomonosov AM, Yan X, Sheng C, Gusev VE, Ni C, & Shen Z (2016) Exceptional elastic anisotropy of hybrid organic–inorganic perovskite CH₃NH₃PbBr₃ measured by laser ultrasonic technique. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10(8):606-612.
- [90] Born M & Huang K (1954) Dynamical theory of crystal lattices (*Clarendon press*).
- [91] Voigt W (2014) Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik) (*Springer-Verlag*).

- [92] Rakita Y, Cohen SR, Kedem NK, Hodes G, & Cahen D (2015) Mechanical properties of APbX₃ (A= Cs or CH₃NH₃; X= I or Br) perovskite single crystals. *MRS Communications* 5(4):623-629.
- [93] Da Silva EL, Skelton JM, Parker SC, & Walsh A (2015) Phase stability and transformations in the halide perovskite CsSnI₃. *Physical Review B* 91(14):144107.
- [94] Popovich VA, Yunus A, Janssen M, Richardson IM, & Bennett IJ (2011) Effect of silicon solar cell processing parameters and crystallinity on mechanical strength. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(1):97-100.
- [95] Kim T, Kim J-H, Kang TE, Lee C, Kang H, Shin M, Wang C, Ma B, Jeong U, & Kim T-S (2015) Flexible, highly efficient all-polymer solar cells. *Nature communications* 6:8547.
- [96] Pugh SF (1954) XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45(367):823-843.
- [97] He X & Shen H (2011) First-principles study of elastic and thermo-physical properties of kesterite-type Cu₂ZnSnS₄. *Physica B: Condensed Matter* 406(24):4604-4607.
- [98] Even J, Pedesseau L, & Katan C (2014) Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C* 118(22):11566-11572.
- [99] Kim H-S, Lee C-R, Im J-H, Lee K-B, Moehl T, Marchioro A, Moon S-J, Humphry-Baker R, Yum J-H, & Moser JE (2012) Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports* 2:591.
- [100] Jang DM, Park K, Kim DH, Park J, Shojaei F, Kang HS, Ahn J-P, Lee JW, & Song JK (2015) Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning. *Nano letters* 15(8):5191-5199.
- [101] Dimesso L, Dimamay M, Hamburger M, & Jaegermann W (2014) Properties of CH₃NH₃PbX₃ (X= I, Br, Cl) powders as precursors for organic/inorganic solar cells. *Chemistry of Materials* 26(23):6762-6770.
- [102] Jacobsson TJ, Schwan LJ, Ottosson M, Hagfeldt A, & Edvinsson T (2015) Determination of thermal expansion coefficients and locating the temperature-induced phase transition in methylammonium lead perovskites using x-ray diffraction. *Inorganic chemistry* 54(22):10678-10685.
- [103] Pistor P, Burwig T, Brzuska C, Weber B, & Fränzel W (2018) Thermal stability and miscibility of co-evaporated methyl ammonium lead halide (MAPbX₃, X= I, Br, Cl) thin films analysed by in situ X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry A* 6(24):11496-11506.

- [104] Cao DH, Stoumpos CC, Yokoyama T, Logsdon JL, Song T-B, Farha OK, Wasielewski MR, Hupp JT, & Kanatzidis MG (2017) Thin Films and Solar Cells Based on Semiconducting Two-Dimensional Ruddlesden–Popper (CH₃ (CH₂)₃NH₃)₂ (CH₃NH₃)_{n-1}Sn_nI_{3n+1} Perovskites. *ACS Energy Letters* 2(5):982-990.
- [105] Wang Z, Ganose AM, Niu C, & Scanlon DO (2018) First-principles insights into tin-based two-dimensional hybrid halide perovskites for photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A* 6(14):5652-5660.
- [106] Hao Y, Qiu Z, Zhang X, Wei Z, Yao J, & Cai H (2018) Series of 2D multilayered perovskites constructed by slicing the 3D [(CH₃NH₃)₂PbI₃] with 4-fluorobenzylamine. *Inorganic Chemistry Communications* 97:134-138.
- [107] Daub M & Hillebrecht H (2018) First representatives of (210)-oriented perovskite variants– Synthesis, crystal structures and properties of the new 2D hybrid perovskites A [HC (NH₂)₂]₂PbI₄; A=[C (NH₂)₃],[HSC (NH₂)₂]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 233(8):555-564.
- [108] Zhang Z, Fang W-H, Tokina MV, Long R, & Prezhdo OV (2018) Rapid Decoherence Suppresses Charge Recombination in Multi-Layer 2D Halide Perovskites: Time-Domain Ab Initio Analysis. *Nano letters* 18(4):2459-2466.
- [109] Guo Z, Wu X, Zhu T, Zhu X, & Huang L (2016) Electron–phonon scattering in atomically thin 2D perovskites. *ACS nano* 10(11):9992-9998.
- [110] Liang D, Peng Y, Fu Y, Shearer MJ, Zhang J, Zhai J, Zhang Y, Hamers RJ, Andrew TL, & Jin S (2016) Color-pure violet-light-emitting diodes based on layered lead halide perovskite nanoplates. *ACS nano* 10(7):6897-6904.
- [111] Li X, Hoffman J, Ke W, Chen M, Tsai H, Nie W, Mohite AD, Kepenekian M, Katan C, & Even J (2018) Two-Dimensional Halide Perovskites Incorporating Straight Chain Symmetric Diammonium Ions,(NH₃C_mH_{2m}NH₃)(CH₃NH₃)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} (m= 4–9; n= 1–4). *Journal of the American Chemical Society* 140(38):12226-12238.
- [112] Mao L, Ke W, Pedesseau L, Wu Y, Katan C, Even J, Wasielewski MR, Stoumpos CC, & Kanatzidis MG (2018) Hybrid Dion–Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites. *Journal of the American Chemical Society* 140(10):3775-3783.
- [113] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, & Bechstedt F (2006) Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B* 73(4):045112.
- [114] Lucarini V, Saarinen JJ, Peiponen K-E, & Vartiainen EM (2005) Kramers-Kronig relations in optical materials research (*Springer Science & Business Media*).
- [115] Sun J, Wang H-T, He J, & Tian Y (2005) Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Physical Review B* 71(12):125132.

- [116] Ishihara T (1994) Optical properties of PbI-based perovskite structures. *Journal of luminescence* 60:269-274.
- [117] Even J, Pedesseau L, & Katan C (2014) Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites. *ChemPhysChem* 15(17):3733-3741.
- [118] Saponi D, Kepenekian M, Pedesseau L, Katan C, & Even J (2016) Quantum confinement and dielectric profiles of colloidal nanoplatelets of halide inorganic and hybrid organic–inorganic perovskites. *Nanoscale* 8(12):6369-6378.
- [119] Smith MD, Pedesseau L, Kepenekian M, Smith IC, Katan C, Even J, & Karunadasa HI (2017) Decreasing the electronic confinement in layered perovskites through intercalation. *Chemical science* 8(3):1960-1968.
- [120] Even J, Pedesseau L, & Kepenekian M (2014) Electronic surface states and dielectric self-energy profiles in colloidal nanoscale platelets of CdSe. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(45):25182-25190.
- [121] Soe CMM, Stoumpos CC, Kepenekian M, Traoré B, Tsai H, Nie W, Wang B, Katan C, Seshadri R, & Mohite AD (2017) New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space, $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$: Structure, Properties, and Photovoltaic Performance. *Journal of the American Chemical Society* 139(45):16297-16309.
- [122] Quan LN, Yuan M, Comin R, Voznyy O, Beauregard EM, Hoogland S, Buin A, Kirmani AR, Zhao K, & Amassian A (2016) Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *Journal of the American Chemical Society* 138(8):2649-2655.

Abstract

In this thesis, the electronic, mechanical and optical properties of bulk and nano-layer structures of organic-mineral hybrid perovskites MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) have been investigated. In recent years, these compounds have been widely considered as adsorbent materials of a new generation of solar cells. Bulk phase of these materials at temperatures higher than room temperature which equals to work temperature of the solar cells is cubic. Hence, at the first step cubic phase of bulk MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and then two dimensional single and multi-layer of their nano-structures have been investigated.

The results obtained with the help of PBEsol, SOC and HSE06 approximations showed that the electronic properties of these materials are directly depend on the type of halogen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in the compound. As the halogen radius increases ($R_{\text{Cl}} < R_{\text{Br}} < R_{\text{I}}$), the direct band gap of bulk phases beside single and multi-layer nanostructures decreases. The reason for this behavior is the increase in the overlapping of p and s orbitals of the halogens, and the increase of intense anti-adhesion interactions and displacement of the edge of the valence band towards larger energies. The results obtained with the GGA-PBEsol approximation were very consistent with experimental results. Additionally, in order to investigate relativistic effects of heavy Pb atom inside these compounds, electronic properties of the bulk structures were investigated considering spin-orbit coupling but the results were not consistent well with the experimental reports.

Also, mechanical properties of these structures have been studied using energy-strain approach. In this approach, by applying the strain and structures' deformations based on deformation matrices, and using obtained energy-strain curves, elastic constants of these structures were calculated. After that, utilizing relations of these constants with mechanical parameters such as Young's module, Bulk and shear modules and also Poisson ratio, the elastic behavior of considered structures have been studied. The results showed that, with increasing of the halogens radius and decreasing of the strength of X-Pb-X bonds, the elastic coefficients and, consequently, the mechanical parameters have decreasing trend. However, significant point in bulk and nano structures are the high formability power of these materials which are very flexible compared with the silicon solar cells

Since for the optical applications it is very important to know the optical parameters of the structures, by computing the real and imaginary parts of the dielectric function, some coefficients like, refractive index, extinction coefficient, absorption and reflectivity coefficients were investigated. The important result was the high order of the absorption coefficient (at a rate of 10^5 cm^{-1}), which is important for absorber layers using in the solar cells. The mineral component of these materials is the main factor of this high absorption coefficient. Also, the presence of organic cations in these compounds cause a significant reduction of their static dielectric constants compared to the CsPbI_3 perovskites.

Keywords: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I), Perovskite Compounds, Density Functional Theory (DFT), Electrical Properties, Mechanical Properties, Optical Properties, Perovskite Solar Cells.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering

PhD Dissertation in Solid State Physics

**Theoretical study of electronic, mechanical and optical
properties of nanostructured lead halide perovskites**

By: Mahdi Faghihnasiri

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

January 2019