

## مطالعه خواص الکترونیکی و نوری پروسکایت‌های هالید آلی متیل

## آمونیم و فورمامیدینوم سرب یدید، برمید و کلرید

علی مهدیزاده<sup>1</sup>، سعید شجاعی<sup>1,2\*</sup>، محمد حسین حکمت شعار<sup>3</sup><sup>1</sup>گروه فوتونیک و فناوری پلاسما، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران<sup>2</sup>پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره‌شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران<sup>3</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

دریافت: 1396/05/24 ویرایش نهایی: 1398/02/24 پذیرش: 1398/04/05

## چکیده

در این مقاله خواص الکترونیکی و نوری پروسکایت‌های آلی، در فاز مکعبی، (سنتز شده در دمای اتاق)، برای ساختارهای متیل آمونیم و فورمامیدینوم سرب یدید، برمید و کلرید براساس نظریه تابعی چگال و با استفاده از نرم افزار quantum espresso مورد مطالعه قرار گرفته است. انرژی جنبشی قطع<sup>1</sup> 408 الکترون ولت و شبه‌پتانسیل‌هایی با تابع PBE و تقریب GGA مورد استفاده قرار گرفته است. در این راستا، ثابت شبکه، ساختار الکترونیکی، طیف جذبی، رسانندگی اپتیکی، ضریب شکست، ضریب بازتاب، طیف انرژی از دست رفته الکترونی، ثابت دی‌الکتریک استاتیکی، تابع دی‌الکتریک با فرکانس بی‌نهایت و چگالی الکترونی، چگالی حالت‌های الکترونی کل، چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای مواد ذکر شده با در نظر گرفتن تزویج اسپین مدار محاسبه شده‌اند. با تغییر هالوژن‌ها در پروسکایت متیل آمونیم، از ید به بروم و کلر شاهد تغییر نوار ممنوعه به ترتیب از 1/6 الکترون ولت (فروسرخ نزدیک) به 3/2 الکترون ولت (فرابنفش) بودیم. همچنین با بررسی چگالی حالات جزئی مشاهده کردیم که ویژگی‌های الکترونی همه نمونه‌ها وابسته به اوربیتال‌های 6P اتم سرب و به ترتیب 3P, 4P, 5P ید، بروم و کلر است. محاسبات انجام گرفته برای تابع دی‌الکتریک نیز نشان داد که ثابت استاتیکی و فرکانس بی‌نهایت دی‌الکتریک با تغییر هالیدها از ید به بروم و کلر کاهش می‌یابد. تمامی داده‌های به دست آمده در توافق بسیار خوبی با داده‌های تجربی منتشر شده اخیر هستند.

کلیدواژه‌گان: نظریه تابعی چگالی، پروسکایت هالید آلی، تابع دی‌الکتریک، جذب، چگالی حالات الکترون

بالایی می‌باشند [2]. این مواد دارای طیف جذبی

محدوده مرئی و مادون قرمز نزدیک می‌باشند، به همین

دلیل و به علت دارا بودن نوار ممنوعه عریض و تنظیم

پذیر (با ترکیب کردن هالیدها) در لیزرها و

آشکارسازهای نوری کاربرد وسیعی دارند [3].

تحرك پذیری بالای حامل‌ها و ارزان بودن و سنتز در

دماهای پایین از دیگر مزیت‌های پروسکایت‌های هالید

## مقدمه

مواد پروسکایت هالید آلی پتانسیل بالایی را برای

استفاده در ادوات اپتو الکترونیکی دارا هستند و طی

سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [1]

[این مواد به عنوان یک نیم‌رسانا وقتی در سلول‌های

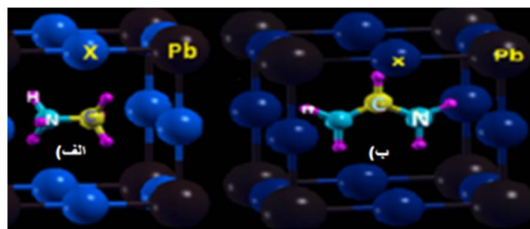
خورشیدی به کار برده می‌شوند دارای بازده توان تبدیل<sup>2</sup>

\*نویسنده مسئول: s\_shojaei@tabrizu.ac.ir

<sup>1</sup> Ecutoff<sup>2</sup> PCE

گرفتن برهم کنش SOC این انحطاط نواری در دو نقطه R و M دوگانه می باشد که در شکل 2 به وضوح دیده می شود. با وجود گاف مستقیم در این دو نقطه ذکر شده بیشترین انتقال حامل ها در مواد پروسکایت آلی در فاز مکعبی از این دو نقطه انجام می پذیرد [6]. در شکل 2 این انتقالات با دایره های سیاه نشان داده شده است. همان طور که در جدول 1 مشاهده می گردد، در ساختار متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم با تغییر ید به بروم و سپس کلر میزان گاف به ترتیب از 1/6 الکترون ولت به 2/4 الکترون ولت و از 1/26 الکترون ولت به 2/01 الکترون ولت افزایش می یابد، همچنین ثابت شبکه از 6/34 آنگستروم به 5/71 آنگستروم تغییر می یابد، که نسبت به حالت تجربی [7]، دارای تفاوت اندکی است. می توان چنین نتیجه گرفت که با توجه به اینکه تغییرات شعاع یونی هالوژن ها، که به ترتیب برای ید، بروم و کلر 2/06، 1/82، 1/67 آنگستروم می باشد، در واقع ید به علت وجود شعاع یونی زیادتر متعاقباً دارای شعاع اندرکنشی زیادی می باشد، پس در نتیجه نوار ظرفیت به سمت انرژی های بالاتر انتقال داده می شود و این موجب کاهش باند گپ در این ساختار نسبت به ساختار برمید و کلرید می باشد.

آلی می باشد [4]. این مواد دارای فرمول کلی  $ABX_3$  می باشد [5]، که A کاتیون آلی (متیل آمونیوم- $(CH_3-NH_3)^+$  و فورمامیدینیوم  $(CH(NH_2)_2)^+$ ) و B، کاتیون فلزی ( $Pb^{2+}$ ) و X ها هم هالوژن های  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $I^-$  می باشند. شکل یک ساختار مولکولی دو ساختار مورد بحث در این مقاله را نشان می دهد.



شکل 1. الف: متیل آمونیوم سرب یدید، برمید و کلرید ( $MAPbX_3$ ) ب: فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید ( $FAPbX_3$ )

## نتایج و بحث

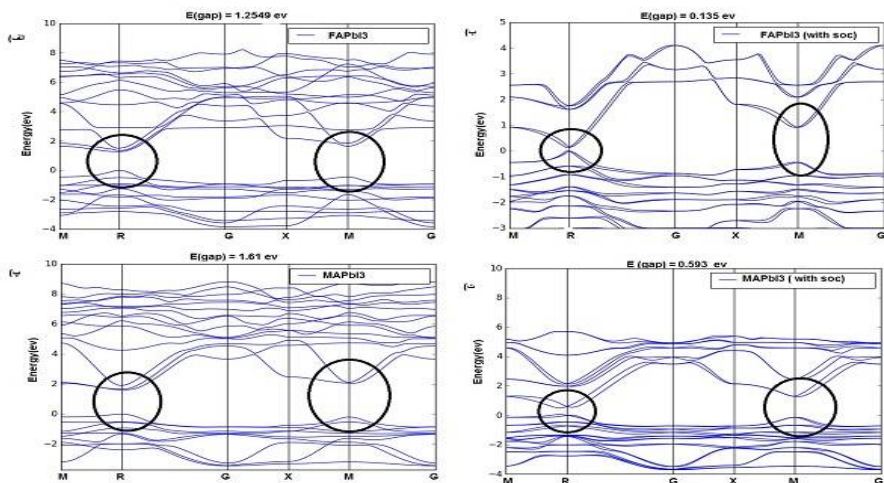
### ویژگی های ساختار نواری

ساختار نواری برای فاز مکعبی با در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار<sup>1</sup> و بدون جفت شدگی اسپین-مدار در شکل 2 برای دو ساختار متیل آمونیوم سرب یدید و فورمامیدینیوم سرب یدید نشان داده شده است و به طور کامل در جدول 1 برای تمامی ساختارها گزارش شده است. با توجه به شکل 2 انتقالات حالت پایه به وضوح یک گاف مستقیم در نقاط M و R را نشان می دهد. طبیعت مستقیم بودن گاف یک ویژگی تأثیرگذار برای جذب، رسانندگی الکتریکی<sup>2</sup> و نورتابی الکتریکی<sup>3</sup> است. با تحلیل نوار ممنوعه بدون در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار مشخص شد، که نوار رسانش در هر شش ساختار متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم یدید، برمید، به ترتیب دارای انحطاط نواری سه گانه و دوگانه هستند و در حالت در نظر

<sup>3</sup> Electroluminescence

<sup>1</sup> SOC

<sup>2</sup> Photoconductivity



شکل 2. الف: ساختار نواری فورمامیدینیوم سرب یدید (بدون در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار). ب: ساختار نواری فورمامیدینیوم سرب یدید (با در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار). پ: ساختار نواری متیل امونیوم سرب یدید (بدون در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار). ت: ساختار نواری متیل امونیوم سرب یدید (با در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین-مدار).

جدول 1. محاسبه ساختار نواری (جفت شدگی اسپین-مدار و بدون جفت شدگی اسپین-مدار و ثابت شبکه (تجربی و تئوری)

Hybrid Organic Perovskite (HOP)	Lattice Parameter (Å)		Band Gap (ev)		
	Cal.	Exp.	Cal.	exp.	soc cal.
MAPbI <sub>3</sub>	6,35	6,33	1,614	1,60	0,593
MAPbBr <sub>3</sub>	5,976	5,95	2,077	2,42	0,976
MAPbCl <sub>3</sub>	5,71	5,66	2,511	3,16	1,386
FAPbI <sub>3</sub>	6,40	6,36	1,264	-----	0,135
FAPbBr <sub>3</sub>	6,05	5,99	1,665	-----	0,486
FAPbCl <sub>3</sub>	5,69	5,60	2,019	-----	0,942

نکته الزامی است که کاتیون‌های متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم نمی‌توانند در یک جهت خاص بدون کاهش تقارن دستگاه دارای موقعیت ثابتی شوند، که این بی‌نظمی‌ها در اندرکنش کاتیون آلی و چند وجهی  $PbX_6$  در شکل 4 نیز به‌وضوح دیده می‌شود  $(X=I, Br, Cl)$ . همان‌طور که از شکل 3 مشاهده می‌شود، به‌علت اینکه شعاع یونی  $NH_3$  بیشتر از  $CH_3$  می‌باشد، اثرات اندرکنشی آن با چند وجهی معدنی  $PbX_6$  بیشتر است. توجه شود که اثرات اندرکنشی کاتیون آلی با چند وجهی معدنی در صفحات مختلف متفاوت است. همان‌طور که در شکل 4 به‌وضوح نشان

## ویژگی‌های الکترونیکی کاتیون آلی و

### اندرکنش آن با چند وجهی $PbX_6$

با محاسبه چگالی الکترونی در صفحات مختلف مشاهده شد، که هیچ پیوند کوالانسی بین کاتیون آلی و چند وجهی  $PbX_6$  وجود ندارد شکل 3. در واقع کاتیون آلی با نیروی ضعیف و اندروالسی در مرکز فاز مکعبی ساختار پروسکایت هالید آلی قرار گرفته است و به‌این علت کاتیون آلی می‌تواند به‌راحتی در جهات مختلف در مرکز فاز مکعبی چرخش داشته باشد [8]. ذکر این

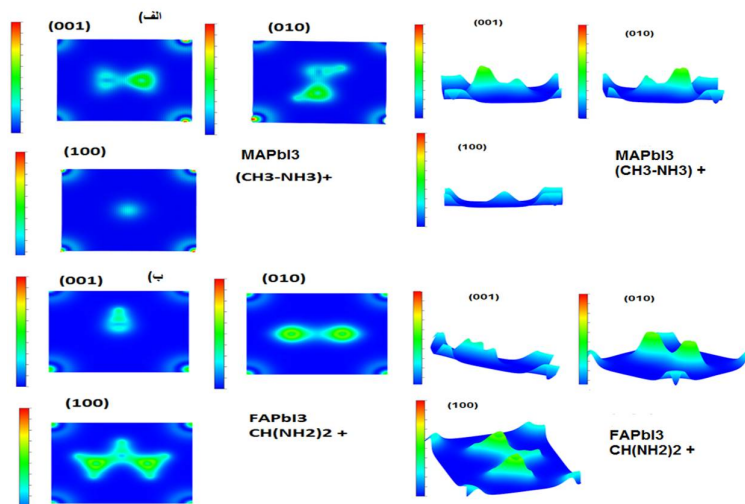
برای ساختار فورمامیدینیوم سرب برمید در حالت با جفت شدگی اسپین-مدار و بدون در نظر گرفتن آن نشان داده شده است. با بررسی چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای تمامی ساختارها مشاهده می‌شود، که بالاترین نوار ظرفیت<sup>3</sup> به‌طور عمده به ترتیب از اوربیتال‌های پیوندی و ضد پیوندی 3p,4p,5p، ید، بروم و کلر و 6s اتم سرب تشکیل یافته و پایین‌ترین نوار رسانش<sup>4</sup> به‌طور عمده از اوربیتال 6p اتم سرب که یک پیوند ضعیف با اوربیتال‌های p هالوژن‌ها را دارد، تشکیل شده است. با بررسی چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای کاتیون‌های آلی متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم مشاهده شد، که نقش عمده‌ای در نوار رسانش و ظرفیت ایفا نمی‌کنند فقط یک نقش جبرانی برای نوار ظرفیت را دارا هستند [9].

داده شده است، وجود کاتیون آلی موجب بی‌نظمی در طول پیوندها می‌شود و این خود دلیلی بر بی‌نظمی دستگاه مکعبی پروسکایت‌های هالید آلی متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم می‌باشد و دستگاه مکعبی پروسکایت هالید آلی را بعد از بهینه‌سازی به یک دستگاه شبه مکعبی تبدیل می‌کند

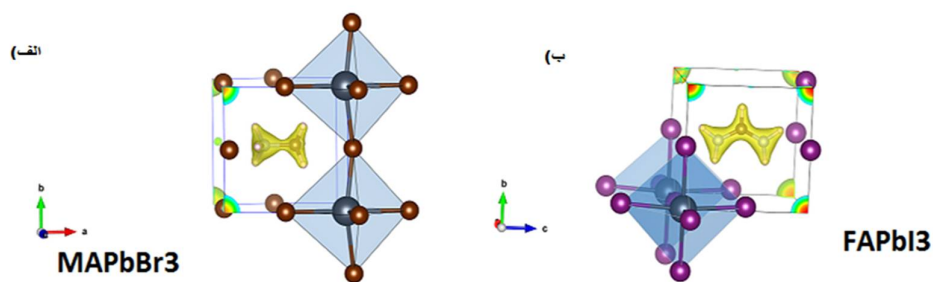
### چگالی حالت‌های الکترونی کل (DOS) و چگالی حالت‌های الکترونی جزئی (PDOS)

چگالی حالات الکترونی کل<sup>1</sup> برای هر شش ساختار متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید را محاسبه شدند. نتایج در شکل 5 نشان داده شده است. با بررسی این نتایج مشاهده شد، که تراکم حالات در نزدیکی گاف برای ساختارهای متشکل از متیل آمونیوم نسبت به ساختارهای فورمامیدینیوم بیشتر می‌باشد. در تأیید ساختار نواری مشاهده می‌شود که برای هر دو نوع ساختار متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم، چگالی حالات در نوار ظرفیت با تغییر هالوژن‌ها از ید به بروم و کلر در انرژی انتقال قرمز پیدا کرده است. همچنین با محاسبه برهم‌کنش SOC که در قسمت شکل 6 نشان داده شده است، در این حالت چگالی حالات الکترونی نوار رسانش انتقال قرمز پیدا کرده است و دلیل آن وجود اتم سرب و تأثیر زیاد این اتم در رسانندگی و نوار رسانش در دستگاه پروسکایت هالید می‌باشد، که باعث کاهش اندازه نوار ممنوعه می‌شود. برای دانستن آنکه اوربیتال‌های هر یک از اتم‌های تشکیل‌دهنده ساختارها چقدر در نوار رسانش و ظرفیت سهم دارند چگالی حالات الکترونی جزئی<sup>2</sup> را برای هر شش ساختار محاسبه شدند، که در شکل 6

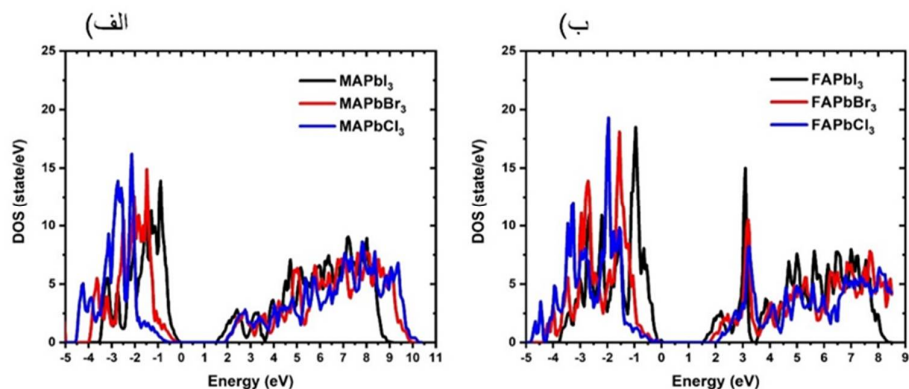
<sup>3</sup> VBM<sup>4</sup> CBM<sup>1</sup> Density of States<sup>2</sup> Partial Density of States



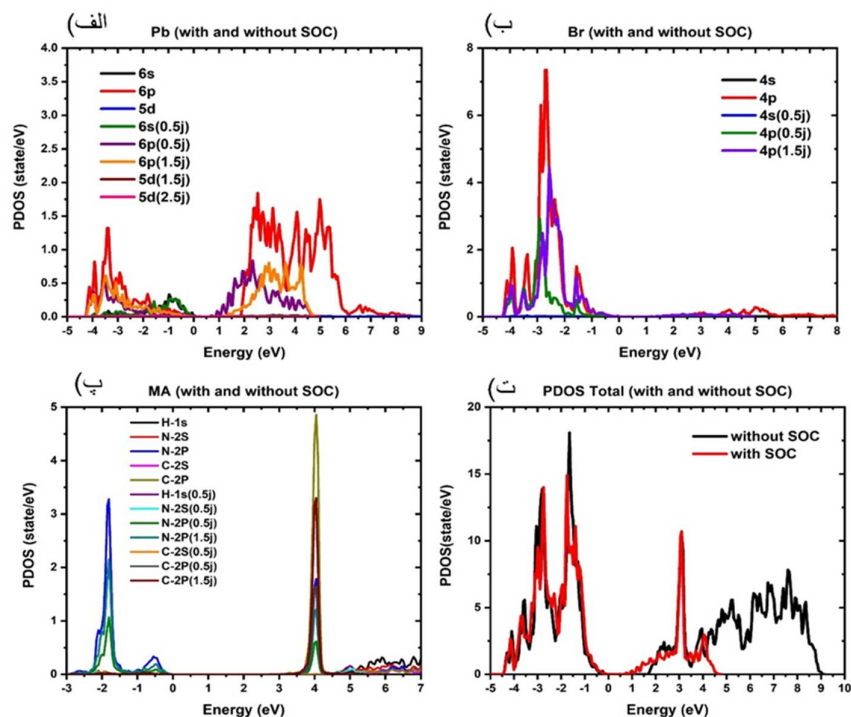
شکل 3. محاسبه چگالی الکترونی در صفحات مختلف نسبت به مولکول آلی و چند وجهی  $PbX_6$  برای ساختارهای، الف: متیل آمونیوم ب: فورمامیدینیوم، که به‌وضوح نشان می‌دهد که هیچ پیوند کوالانسی بین مولکول آلی و هالیدها وجود ندارد و مولکول آلی با یک نیروی ضعیف در اندرکنش با هالیدها می‌باشد.



شکل 4. اندرکنش ضعیف ما بین مولکول آلی متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم با چند وجهی  $PbX_6$  باعث کاهش تقارن کل دستگاه و بی‌نظمی در زنجیره‌های  $PbX_6$  شده است، که به‌وضوح این بی‌نظمی در چند وجهی  $PbX_6$  دیده می‌شود ( $X=I, Br, Cl$ ).



شکل 5. چگالی حالت‌های الکترونی کل (DOS) برای ساختارهای، الف: متیل آمونیوم سرب یدید، برمید و کلرید ب: فورمامیدینوم سرب یدید، برمید و کلرید.



شکل 6. چگالی حالات جزئی برای ساختار فورمامیدینوم سرب برمید (با در نظر گرفتن جفت‌شدگی اسپین-مدار و بدون در نظر گرفتن جفت‌شدگی اسپین-مدار)، الف: چگالی حالات جزئی کاتیون دوبار مثبت سرب، ب: چگالی حالات جزئی آنیون یک بار منفی بروم، پ: چگالی حالات جزئی کاتیون یک بار مثبت فورمامیدینوم، ت: مجموع چگالی حالات جزئی ساختار متیل آمونیوم سرب برمید.

### تابع دی‌الکتریک

قسمت موهومی و حقیقی و طیف انرژی از دست رفته الکترونی<sup>5</sup> برای هر شش ساختار ذکر شده محاسبه شد، که نتایج در شکل 7 الف و 8 الف و جدول 2 نشان داده شده است. مشاهدات نشان داد که با تغییر هالوژن‌ها از ید به بروم و سپس کلر در ساختارها با کاهش ثابت استاتیک دی‌الکتریک و متقابلاً با کاهش ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بی‌نهایت مواجه می‌شوند. این نتیجه دلالت بر این نکته دارد که کاهش ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بی‌نهایت باعث افزایش انرژی پیوندی اکسایتونی در این مواد می‌شود که با نتایج تجربی گزارش شده هم‌خوانی خوبی دارد. به‌طور کلی با تغییر هالوژن ید به بروم و کلر با افزایش انرژی پیوندی اکسایتونی مواجه می‌شویم [10]. برای به‌دست آوردن تابع دی‌الکتریک از رابطه زیر استفاده می‌شود [11]:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{16\pi}{\Omega N_k} \sum_{k,v,c} \frac{|\varphi_{kv}|^2 |\varphi_{kc}|^2}{(E_{kc} - E_{kv})^2 (E_{kc} - E_{kv} - \omega - i\eta)} \quad 1$$

$N_k$  تعداد Kpointها در منطقه اول بریلوئن و  $\hat{v}$  عملگر سرعت و  $\eta$  یک ضریب مناسب برای پهن‌شدگی و  $V, C$  به ترتیب برای حالت‌های اشغال نشده و اشغال شده می‌باشند. برای محاسبه طیف انرژی از دست رفته الکترون از رابطه 2 بهره می‌گیریم:

$$I_{mm} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right\} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \quad 2$$

که در این رابطه  $\varepsilon(\omega)$  تابع دی‌الکتریک و  $\varepsilon_r$  و  $\varepsilon_i$  به ترتیب قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک هستند. برای اینکه متوجه شویم تابع دی‌الکتریک را

دقیق محاسبه کردیم، این تابع را در محور موهومی فرکانس با استفاده از تبدیلات لاندون با توجه به فرمول 3 محاسبه کردیم [12].

$$\int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 + \omega^2} d\omega' \quad \varepsilon(i\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \quad 3$$

نتایج این محاسبات برای هر شش ساختار متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید در شکل 8 ب نشان داده شده است. با توجه به قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک شکل 7 الف، مشاهده می‌شود که اولین پیک در این طیف مربوط به اولین گذر و گاف اپتیکی می‌باشد. در واقع درست در نقطه‌ای که اولین پیک طیف موهومی اتفاق افتاده انتظار اولین طول موج جذب شده و اولین پیک در طیف جذبی را داریم.

### خواص اپتیکی

ما با استفاده از فرمول کوبو-گرین وود<sup>6</sup> تانسور پذیرفتاری الکتریکی را مطابق با رابطه 4 محاسبه کردیم [13]، و از روی این مشخصه ضریب جذب و قسمت حقیقی و موهومی رسانندگی اپتیکی (Optical Conductivity) [14]، را (روابط 5 و 6) برای طیفی از انرژی‌های مختلف به‌دست آوردیم، همچنین ویژگی‌های از قبیل ضریب شکست و ضریب بازتاب را برای طیفی از انرژی‌های مختلف براساس محاسبات تابع دی‌الکتریک (روابط 7 و 8)، برای هر شش ساختار فورمامیدینیوم و متیل آمونیوم سرب یدید، برمید و کلرید محاسبه شدند [15]، که نتایج آن در شکل (9 و 10) نشان داده شده است.

<sup>6</sup> Kubo-Greenwood

<sup>5</sup> Electron Energy Loss Spectrum

$$X_{ij}(\omega) = -\frac{e^2 \hbar^4}{m^2 \varepsilon \cdot v \omega^2} \sum_{nm} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_{mn} - \hbar\omega - i\Gamma} \pi_{nm}^i \pi_{mn}^j \quad 4$$

در رابطه 4  $\pi_{nm}$  ام این بخش از ماتریس دو قطبی بین حالت  $n$  و  $m$  است،  $v$  حجم ساختار،  $\Gamma$  پهن شدگی  $f$  تابع فرمی است.

$$\alpha(\omega) = V \varepsilon \cdot X(\omega) \quad 5$$

$$\sigma(\omega) = -i\omega \varepsilon \cdot X(\omega) \quad 6$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{Re\varepsilon(\omega) + \sqrt{Re^2\varepsilon(\omega) + Im^2\varepsilon(\omega)}}{2}} \quad 7$$

$$R(\omega) = \frac{(1-n)^2 + k(\omega)^2}{(1+n)^2 + k(\omega)^2} \quad 8$$

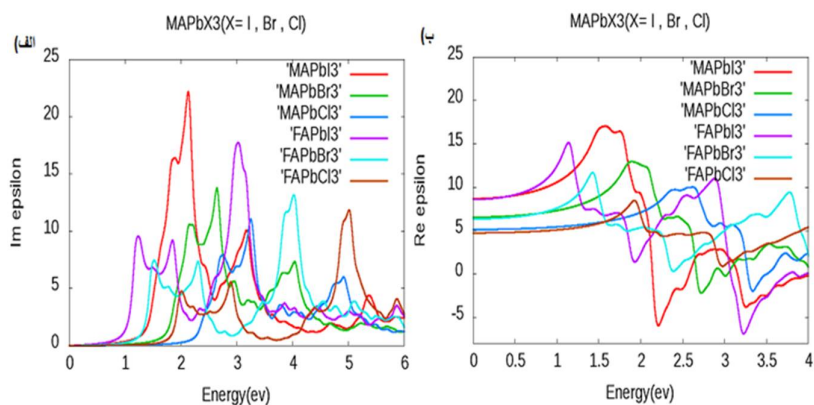
با توجه به شکل (۹،۱۰ الف، ب و پ) و جدول 2 مشاهده می شود که در طیف جذبی، برای اولین طول موج جذب شده در ساختارهای فورمامیدینوم یک انتقال قرمز<sup>7</sup> نسبت به ساختارهای متیل آمونیوم وجود دارد، همچنین با تغییر هالوژن ها در دو ساختار آلی می توان کل طیف مرئی و مادون قرمز نزدیک NIR را پوشش داد.

<sup>7</sup> Red Shifted

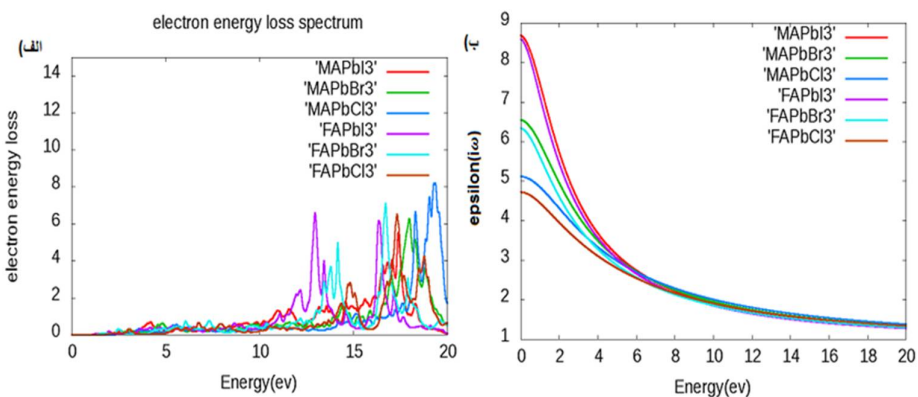


جدول 2. اولین طول موج جذب شده، ثابت استاتیک و فرکانس بینهایت تابع دی‌الکتریک برای ساختارهای متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید.

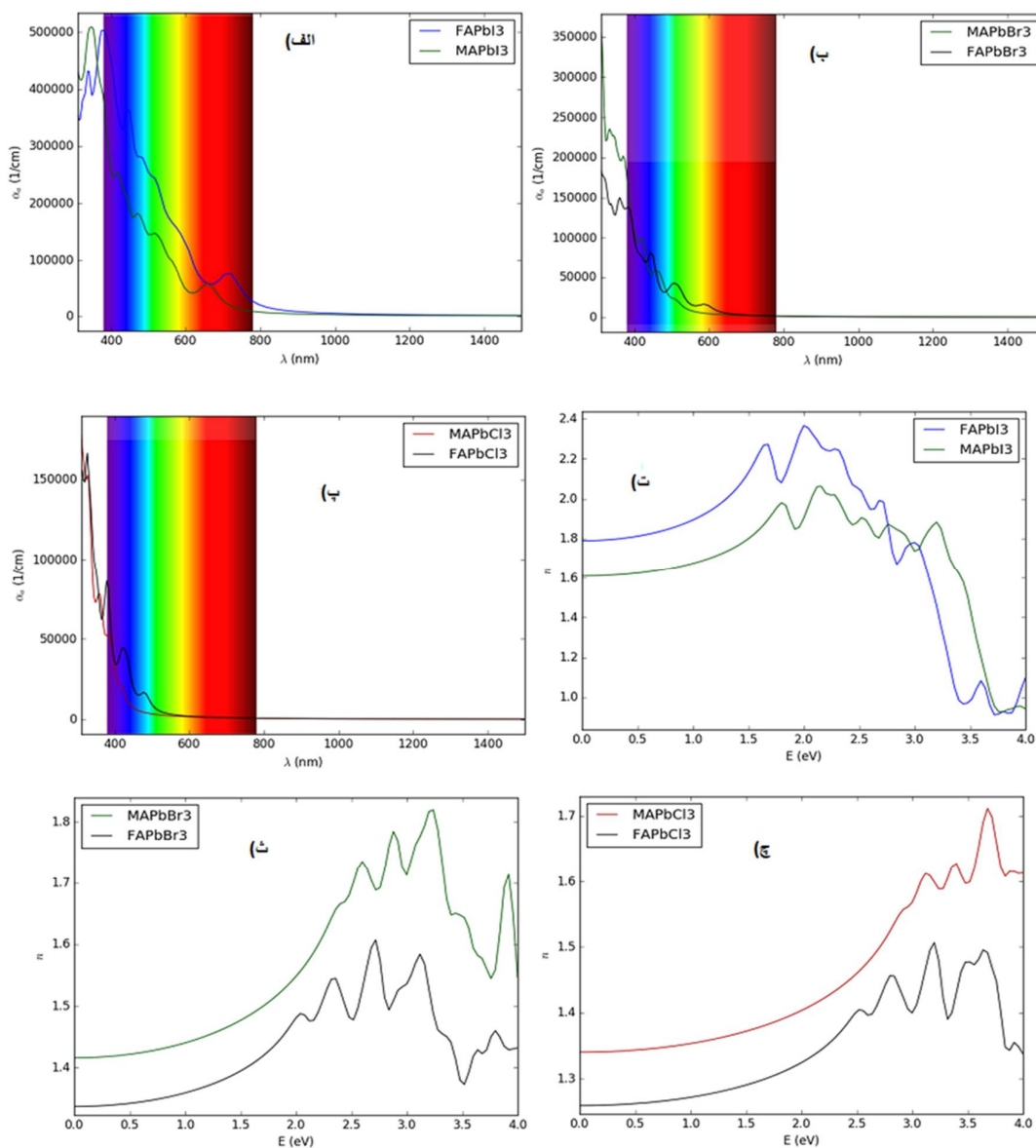
Hybrid Organic Perovskite (HOP)	$\alpha$ (nm)	$\epsilon_0$ (cte)	$\epsilon_\infty$ (cte)
MAPbI <sub>3</sub>	665	8,691	0,460
MAPbBr <sub>3</sub>	540	6,5	0,32
MAPbCl <sub>3</sub>	420	5,12	0,17
FAPbI <sub>3</sub>	730	8,59	0,51
FAPbBr <sub>3</sub>	590	6,34	0,443
FAPbCl <sub>3</sub>	480	4,73	0,42



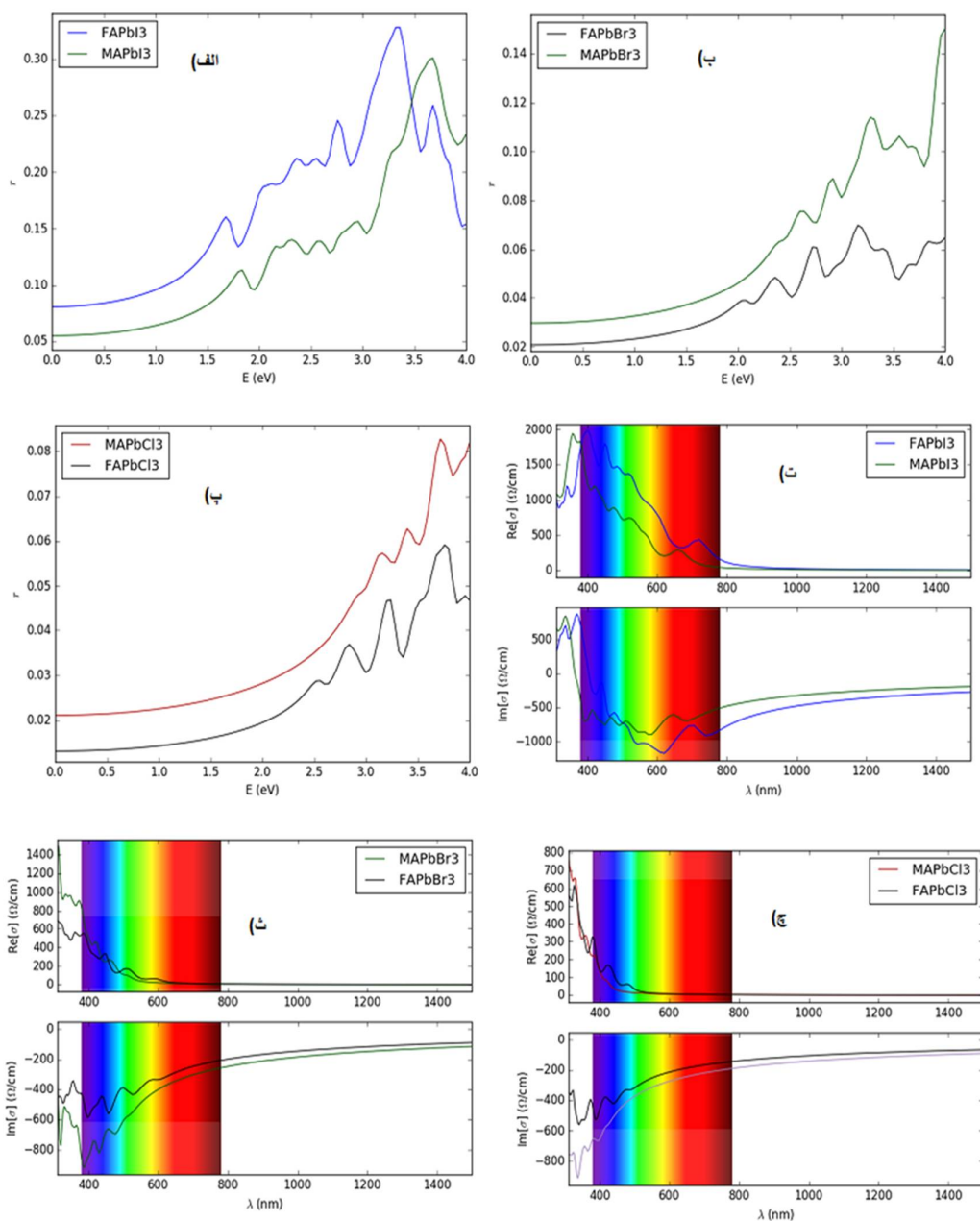
شکل 7. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک، الف: ساختارهای متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک ب: ساختارهای متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید.



شکل 8. طیف انرژی از دست رفته الکترونی، الف: ساختارهای متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید، برمید و کلرید، تابع دی‌الکتریک بر روی محور موهومی فرکانس. ب: MAPbX<sub>3</sub> (ب) FAPbX<sub>3</sub> که Xها برابر است با I, Br, Cl.



**شکل 9.** طیف جذبی برای ساختارهای، الف: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید ب: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب برمید پ: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب کلرید، ضریب شکست، ت: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید ث: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب برمید ج: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب کلرید.



شکل 10. ضریب شکست برای ساختارهای، الف: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید ب: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب برمید پ: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب کلرید، رسانندگی اپتیکی، ت: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب یدید ث: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب برمید ج: متیل آمونیوم و فورمامیدینیوم سرب کلرید.

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 6050–6051.
- [2] M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science* **338** 2 (2012) 643-647.
- [3] D. Samuel, H. Stranks, J. Snaith, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nature Nano Technology* **10** (2015) 391-402.
- [4] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Lee, K.B. Moehl, T. Marchioro, A. Moon, S.J. Humphry Baker, R. Yum, J.H. Moser, J. Eetal, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%, *Scientific Reports* **2** (2012) 591-598.
- [5] N.K. Kumawat, M.N. Tripathi, U.V. Waghmare, D. Kabra, Structural, Optical and Electronic Properties of Wide Bandgap Perovskites: Experimental & Theoretical Investigation, *Journal of Physical Chemistry A* **120** (2016) 3917-3923.
- [6] N.K. Kumawat, A. Dey, Narasimhan, K.L. Kabra, Near Infrared to Visible Electroluminescent Diodes Based on Organometallic Halide Perovskites: Structural and Optical Investigation, *ACS Photonics* **2** (2015) 349-354.
- [7] R. Comin, G. Walters, E.S. Thibau, O. Voznyy, Z.H. Lub, E.H. Sargent, Structural, Optical, and Electronic Studies of Wide-Bandgap Lead Halide Perovskites, *Journal of Materials Chemistry C* **3** (2015) 8839-8843.
- [8] A.D. Egger, A.M. Rappe, L. Kronik, Hybrid Organic-Inorganic Perovskites on the Move, *Accounts of Chemical Research* **49** (2016) 573-581.

## نتیجه گیری

در این مقاله براساس محاسبات تابعی چگال، با استفاده از نرم افزار quantum-espresso [16-18] تحلیلی کامل و دقیق از خواص الکترونیکی و اپتیکی دو دسته از مواد پروسکایت هالید آلی ارائه شد. بر اساس نتایج به دست آمده که توافق خوبی با نتایج تجربی گزارش شده داشته‌اند معلوم می‌شود که مواد نیم‌رسانای پروسکایت هالید آلی کاندیدای مناسبی برای جایگزینی نیم‌رساناهای مرسوم در ادوات اپتوالکترونیکی هستند. این مواد همچنین در سلول‌های خورشیدی با بازده توان تبدیل بالای 20% [19] و در LEDها با بازده توان تبدیل بالای 4/9% [20]، نوید مواد بسیار پر کیفیت و پربازده را می‌دهند. همچنین با ترکیب کردن هالوژن‌ها در این مواد به راحتی می‌توان به طیف جذبی دلخواه در محدوده مرئی و مادون قرمز نزدیک دست یافت [21]، یعنی در مواد متشکل از ید اولین طول موج جذب شده در محدوده فرسرخ نزدیک می‌باشد و هنگامی که بروم به ترکیب اضافه می‌شود اولین طول موج جذب شده به محدوده نور سبز حرکت می‌کند و با اضافه کردن کلر به ترکیب بروم و ید اولین طول موج جذب شده به سمت طیف فرابنفش منتقل می‌شود در واقع با تغییر ترکیب هالوژن‌ها می‌توان اندازه نوار ممنوعه را به اندازه دلخواه رساند. توجه شود که با مطالعات نشان داد، در نظر گرفتن اثر برهم‌کنش اسپین-مدار باعث کاهش اندازه باند ممنوعه شد در واقع این اثر بیشتر تحت تأثیر اتم سرب می‌باشد و چون اتم سرب بیشترین تأثیر را در نوار رسانش دارا هست، به همین دلیل کاهش اندازه نوار ممنوعه با انتقال پایین‌ترین نوار رسانش به انرژی‌های کمتر است.

## مرجع‌ها

carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells, *Nature Energy* **2** (2017)17018.

[20] X. Gong, Z. Yang Grant, W. Riccardo, C. Zhijun, N. Eric Beauregar Valerio, A. Oleksandr, V. Edward, H. Sargent, Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes, *nature photonic* **10** (2016) 253–257.

[21] Z. Wang, D.P, McMeekin, N. Sakai, S.V. Reenen, K. Wojciechowski, J.B. Patel, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient and Air-Stable Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells with n-Doped Organic Electron Extraction Layers, *Advanced Materials* **29** (2017) 1604186.

[9] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J. Lauret, D. Saporì, E. Deleporte, Solid State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors, *Journal of Physical Chemistry C* **119**, (2015) 10161-10177.

[10] S.D. Stranks, V.M. Burlakov, T. Leijtens, J.M. Ball, A. Goriely, H.J. Snaith, Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States, *Physical Review A* **2** (2014) 034007.

[11,12] A. Benassi, A. Ferretti, C. Cavazzoni *Quantum- espresso eps-man Manual*, (2009).

[13] A. Walter Harrison, *Solid State Theory*, McGraw Hill (1970).

[14] M. Richard Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, New York (2004).

[15] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer (1997).

[16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, L.C. Guido, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO, a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502.

[17] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B* **41** (1990) 7892-7895.

[18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review letter* **77** (1996) 3865-3868.

[19] D. Zhao, Y. Yu, C. Wang, W. Liao, N. Shrestha, R.C. Grice, A.J. Cimaroli, L. Guan, R.J. Ellingson, K. Zhu, X. Zhao, R.G. Xiong, Y. Yan, Low-bandgap mixed tin-lead iodide perovskite absorbers with long