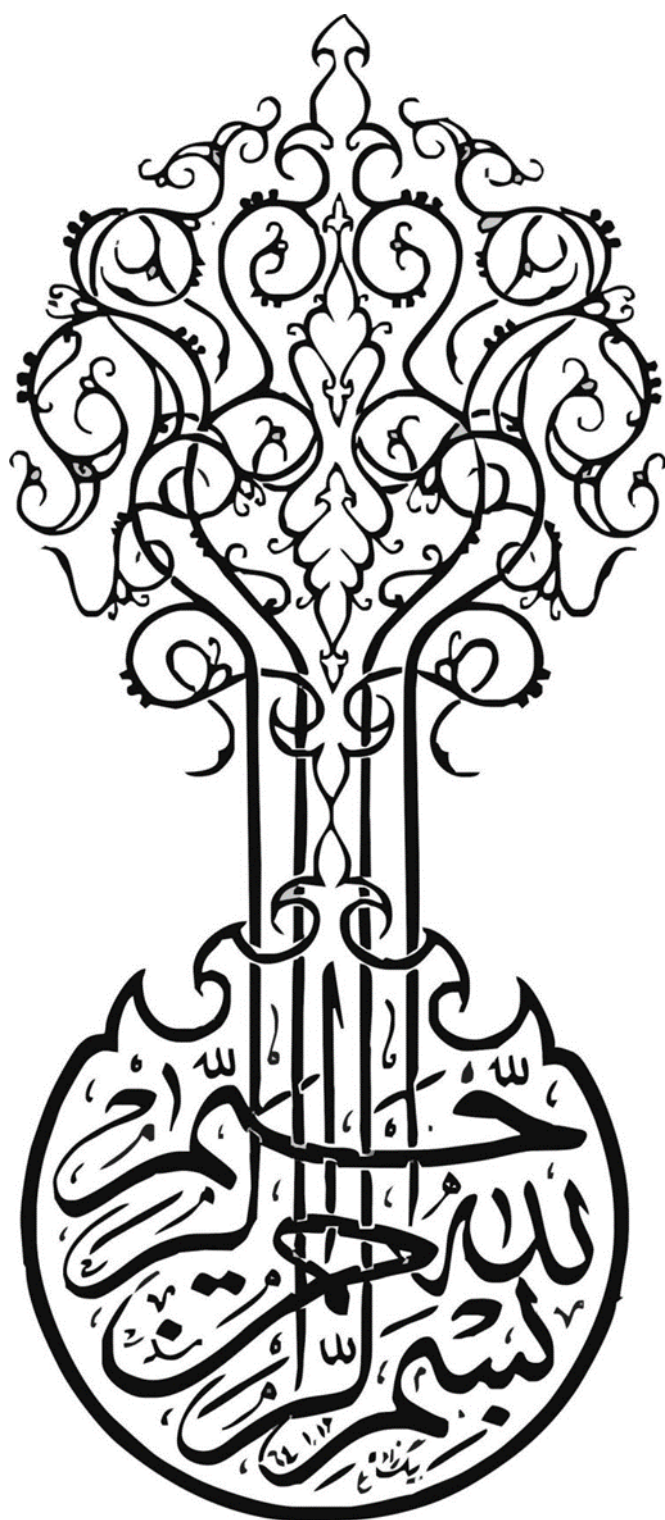






دانشکده فیزیک

گرایش نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه خواص نوری و الکترونی لایه های جاذب سلولهای خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر بیسموت

نگارنده

محدثه اناوی

استاد راهنما

دکتر طیبه مولاروی

دی ماه ۱۴۰۰



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد

شماره:

تاریخ:

ویرایش:

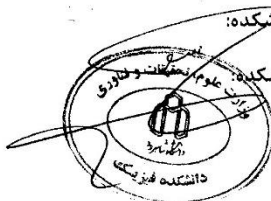
فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای محدثه اناوی با شماره دانشجویی ۹۷۰۳۱۲۴ رشته نانوفیزیک گرایش نانو تحت عنوان مطالعه خواص نوری و الکترونی لایه های جاذب سلولهای خورشیدی پروسکائیتی مبتنی بر بیسموت که در تاریخ ۱۴۰۰/۱۲/۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۸/۹۹ ☒ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹ ☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐ نوع تحقیق: ☒ نظری ☐ عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر طیبه مولاروی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	_____	_____	_____
۳- استاد مشاور	_____	_____	_____
۴- استاد داور اول	دکتر سعید حسامی	استادیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد باقر رحمانی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



شکروقدردانی

متشکرم از خداوند تبارک و تعالی که همواره حامی من بوده است و همه کسانی که مرا در این مسیر همراهی کردند.

تهدنامه

اینجانب **محدثه اناوی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **مطالعه خواص نوری و الکترونی لایه های جاذب سلولهای خورشیدی مبتنی بر بیسموت** تحت راهنمایی **دکتر طیبه مولاروی** 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 اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها 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

با ارائه سلول های خورشیدی و خواص فتوولتایی جهان فعالیت گسترده ای را برای تامین انرژی در خصوص بهره گیری از نور خورشید شروع کرد. یک گروه از این سلول های خورشیدی، سلول های خورشیدی پروسکایتی است، سلول های خورشیدی بر پایه سرب بازده بسیار بالایی دارد اما به دلیل سمی بودن سرب، سلول های خورشیدی غیرسمی زیادی ارائه شدند. بر این اساس در این پژوهش سلول های خورشیدی پروسکایت بدون سرب، سلول های خورشیدی مبتنی بر بیسموت را معرفی کردیم. بیسموت از نظر آرایش الکترونی با تفاوت یک الکترون بیشتر در اربیتال P و شعاع یونی نزدیک ($Pb^{2+}=1.19 \text{ \AA}$, $Bi^{3+}=1.03 \text{ \AA}$) ساختار مشابهی با Pb^{2+} دارد به همین دلیل این امکان را ایجاد می کند تا در ساختار بلوری پروسکایت های هالید برای دستکاری در ویژگی های نوری عمل کند و جایگزین خوبی برای سرب باشد. ساختار شبه پروسکایت با فرمول $A_3B_2X_9$ شامل کاتیون یک ظرفیتی A شامل MA^+ , Cs^+ و کاتیون سه ظرفیتی Bi^{3+} , Sb^{3+} و هالید تک ظرفیتی I^- , Br^- , Cl^- می شود که در این پژوهش با استفاده از روش نظری تابعی چگالی (DFT) و تقریب GGA با کد محاسباتی SIESTA به مطالعه خواص اپتیکی مانند تابع دی الکتریک ، ضریب شکست و خاموشی ، رسانندگی ، بازتابندگی و جذب اپتیکی و همچنین خواص الکترونی مانند ساختار نواری ، چگالی حالت های کلی و جزئی و ثابت شبکه برای ساختارهای $Cs_3Bi_2I_9$ و $MA_3Bi_2I_9$ و $Cs_3Bi_2Br_9$ و $(NH_4)_3Bi_2I_9$ و جایگزینی متیل آمونیوم در سایت A و ایندیوم در سایت B به منظور مهندسی گاف نواری می پردازیم که اضافه کردن In گاف نواری را کاهش می دهد و MA باعث افزایش گاف نواری می شود اما در عین حال خواص اپتیکی بخصوص جذب اپتیکی ساختار را بهبود می بخشد.

کلیدواژه ها: سلول خورشیدی، پروسکایت، بیسموت، مهندسی گاف نواری، خواص اپتیکی، خواص

الکترونی، DFT، GGA

فهرست

ک	فهرست اشکال
ن	فهرست جداول
۱	فصل ۱
۱	مروری بر سلول های خورشیدی و تاریخچه مطالعات انجام شده
۲	۱-۱ انرژی خورشیدی.....
۳	۲-۱ مروری به تاریخچه سلول های خورشیدی.....
۴	۳-۱ سلول خورشیدی.....
۵	۴-۱ انواع سلول های خورشیدی.....
۶	۱-۴-۱ نسل اول.....
۶	۲-۴-۱ نسل دوم.....
۷	۳-۴-۱ نسل سوم.....
۸	۵-۱ سلول خورشیدی پروسکایت.....
۸	۱-۵-۱ ساختار و معماری سلول های خورشیدی پروسکایت.....
۱۱	۲-۵-۱ سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر بیسموت.....
۱۲	۳-۵-۱ مروری بر تاریخچه پروسکایت مبتنی بر بیسموت.....
۱۴	۶-۱ هدف و ساختار پایان نامه.....
۱۵	فصل ۲
۱۵	اصول نظری و روش محاسبات
۱۶	۱-۲ مقدمه.....
۱۶	۲-۲ نظریه تابع چگالی.....
۱۶	۱-۲-۲ سیستم بس ذره ای.....

۱۷.....	۲-۲-۲ نظریه کوهنبرگ-کوهن
۱۸.....	۳-۲-۲ روش تقریب چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم یافته (GGA)
۱۹.....	۴-۲-۲ راه حل های معادلات کوهن-شم
۲۰.....	۵-۲-۲ روش اربیتال اتمی جایگزیده
۲۱.....	۶-۲-۲ شبه پتانسیل
۲۱.....	۳-۲ بهینه سازی پارامترها
۲۱.....	۱-۳-۲ انرژی قطع و بهینه سازی انرژی قطع
۲۳.....	۲-۳-۲ تعیین بردار شبکه بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون
۲۷	فصل ۳
۲۷	نتایج : بررسی خواص الکترونی نمونه های خالص و ترکیبی
۲۸.....	۱-۳ ساختار نواری
۳۱.....	۲-۳ چگالی حالت کلی و جزئی
۴۵.....	۳-۳ ثابت شبکه
۴۹	فصل ۴
۴۹	نتایج : بررسی خواص اپتیکی سلول های خورشیدی پروسکایتی $A_3B_2X_9$
۵۰.....	۱-۴ خواص اپتیکی
۵۱.....	۱-۱-۴ تابع دی الکتریک
۵۳.....	۲-۱-۴ محاسبه ثابت های اپتیکی با استفاده از تابع دی الکتریک
۵۴.....	۲-۴ بررسی خواص اپتیکی ساختارهای $A_3Bi_2X_9$
۵۴.....	۱-۲-۴ تابع دی الکتریک
۵۹.....	۲-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۶۱.....	۳-۲-۴ جذب اپتیکی

۶۳	 ۴-۲-۴ بازتابندگی
۶۴	 ۵-۲-۴ رسانندگی اپتیکی
۶۶	 ۳-۴ بررسی خواص اپتیکی ترکیب های $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$
۶۶	 ۱-۳-۴ تابع دی‌الکتریک
۶۸	 ۲-۳-۴ ضرایب شکست و خاموشی
۷۰	 ۳-۳-۴ ضریب جذب
۷۱	 ۴-۳-۴ بازتابندگی
۷۳	 ۵-۳-۴ رسانندگی
۷۴	 ۴-۴ بررسی خواص اپتیکی ترکیب های $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Br}_9$
۷۴	 ۱-۴-۴ تابع دی‌الکتریک
۷۵	 ۲-۴-۴ ضرایب شکست و خاموشی
۷۷	 ۴-۴-۴ بازتابندگی
۷۸	 ۵-۴-۴ رسانندگی اپتیکی
۷۹	 ۵-۴ بررسی خصوصیات اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$
۷۹	 ۱-۵-۴ تابع دی‌الکتریک
۸۲	 ۲-۵-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۸۴	 ۳-۵-۴ جذب اپتیکی
۸۶	 ۴-۵-۴ بازتابندگی
۸۷	 ۵-۵-۴ رسانندگی
۸۸	 ۶-۴ نتیجه‌گیری کلی
۹۱	 ۷-۴ پیشنهادات برای ادامه کار
۹۲	 ۸-۴ مراجع

فهرست امثال

- شکل ۱-۱ : پروسکایت مکعبی ABX_3 ۹
- شکل ۱-۲ : نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل ساختار $Cs_3Bi_2I_9$ ۲۳
- شکل ۲-۲ : نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل ساختار $(NH_4)_3Bi_2I_9$ ۲۳
- شکل ۳-۲ : نمودار نقاط شبکه وارون k ساختار $(NH_4)_3Bi_2I_9$ ۲۵
- شکل ۴-۲ : نمودار نقاط شبکه وارون k ساختار $Cs_3Bi_2I_9$ ۲۵
- شکل ۱-۳ : فاز های الف) هگزاگونال و ب) مونوکلینیک ۲۹
- شکل ۲-۳ : ساختار نواری ساختارهای خالص و ترکیبی در سایت A,B سلول خورشیدی $A_3Bi_2X_9$ ۳۰
- شکل ۳-۳ : چگالی حالت کلی ساختارهای خالص سلول خورشیدی $A_3Bi_2X_9$ ۳۴
- شکل ۴-۳ : چگالی حالت کلی ترکیب های $A_3Bi_{2-x}In_xX_9$ ($A=Cs, MA, X=I, Br, x=0.5, 1$) ۳۵
- شکل ۵-۳ : چگالی حالت های کلی ساختارهای ترکیب های $Cs_{3-x}MA_xBi_{2-y}In_yI_9$ ($x=1, 2, y=0, 1$) ۳۵
- شکل ۶-۳ : چگالی حالت های جزئی ساختارهای $Cs_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2Br_9$ ۳۶
- شکل ۷-۳ : چگالی حالت های جزئی ساختار های $MA_3Bi_2I_9$ ۳۷
- شکل ۸-۳ : چگالی حالت های جزئی ساختار $(NH)_3Bi_2I_9$ ۳۸
- شکل ۹-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب های Cs_3BiInI_9 و $Cs_3Bi_{1.5}In_{0.5}I_9$ ۳۹
- شکل ۱۰-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب MA_3BiInI_9 ۴۰
- شکل ۱۱-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب $Cs_3BiInBr_9$ ۴۱
- شکل ۱۲-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب $CsMA_2Bi_2I_9$ ۴۲
- شکل ۱۳-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب Cs_2MABiI_9 ۴۳
- شکل ۱۴-۳ : چگالی حالت های جزئی ترکیب $Cs_2MABiInI_9$ ۴۴

- شکل ۳-۱۵ : سلول اولیه الف) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ب) $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ۴۷
- شکل ۴-۱: نمودارهای بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ساختارهای ترکیب $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۵۸
- شکل ۴-۲: نمودارهای ضریب شکست ساختارهای خالص ترکیب $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۰
- شکل ۴-۳: نمودارهای ضریب خاموشی ساختارهای خالص ترکیب $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۱
- شکل ۴-۴: نمودار ضریب جذب ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۲
- شکل ۴-۵: نمودار بازتابندگی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۴
- شکل ۴-۶: نمودار رسانندگی اپتیکی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۵
- شکل ۴-۷: نمودار بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵۰ ۶۸
- در راستای x, z ۶۸
- شکل ۴-۸: نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵۰ ۷۰
- در راستای x, z ۷۰
- شکل ۴-۹: نمودار جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵۰ در دو راستای x, z .. ۷۱
- شکل ۴-۱۰: نمودار بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵۰ در راستای x, z ۷۲
- شکل ۴-۱۱: نمودار رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵۰ در دو راستای x, z .. ۷۳
- شکل ۴-۱۲: نمودار بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در دو راستای x, z ۷۵
- شکل ۴-۱۳: نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در راستای x, z ۷۶
- شکل ۴-۱۴: نمودار جذب اپتیکی ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در دو راستای x, z ۷۷
- شکل ۴-۱۵: نمودار بازتابندگی و رسانندگی $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ ۷۸
- شکل ۴-۱۶: نمودار طیف $\epsilon_1(\omega)$ ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۰
- شکل ۴-۱۷: نمودار طیف $\epsilon_2(\omega)$ ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۲
- شکل ۴-۱۸: نمودار ضریب شکست ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۳

شکل ۴-۱۹: نمودار ضریب خاموشی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۴

شکل ۴-۲۰: نمودار جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۵

شکل ۴-۲۱: نمودار بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۶

شکل ۴-۲۲: نمودار رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$ ۸۷

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ : انرژی قطع (Ry) بر حسب انرژی کل (eV) برای دو ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.. ۲۲
- جدول ۲-۲ : انرژی کل بر حسب بردار شبکه بندی k برای دو ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ۲۴
- جدول ۱-۳ : مقایسه گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش و با دیگران ۳۱
- جدول ۲-۳ : ثابت های شبکه و زوایای ساختارهای مورد مطالعه قبل و بعد از واهلش ۴۶
- جدول ۱-۴ : انرژی پلاسمونی و ثابت دی الکتریک استاتیک ساختار $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۵۵
- جدول ۲-۴ : گذارهای اپتیکی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۵۶
- جدول ۳-۴ : ضریب شکست بیشینه و ضریب شکست استاتیک ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۰
- جدول ۴-۴ : لبه جذب و جذب اپتیکی بیشینه ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۲
- جدول ۵-۴ : بیشینه بازتابندگی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۳
- جدول ۶-۴ : آستانه و بیشینه رسانندگی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ۶۵
- جدول ۷-۴ : گذارهای اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱ ۶۷
- جدول ۸-۴ : بیشینه ضریب شکست ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱ ۶۹
- جدول ۹-۴ : بیشینه ضریب جذب ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱ ۷۱
- جدول ۱۰-۴ : بیشینه بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱ ۷۲
- جدول ۱۱-۴ : بیشینه رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱ ۷۳
- جدول ۱۲-۴ : انرژی قله های طیف موهومی تابع دی الکتریک ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ ۷۴
- جدول ۱۳-۴ : بیشینه ضریب شکست ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ ۷۶
- جدول ۱۴-۴ : بیشینه رسانندگی $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ ۷۸

جدول ۴-۱۵: مقادیر انرژی پلاسمونی و ثابت دی الکتریک ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای

۸۰ $x=1,2,3y=1$

جدول ۴-۱۶: مقادیر گاف اپتیکی و قله ها ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3y=1$ ۸۰

جدول ۴-۱۷: بیشینه ضریب شکست و ضریب شکست استاتیک ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای

۸۳ $x=1,2,3y=1$

جدول ۴-۱۸: لبه جذب و بیشینه جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3y=1$.. ۸۵

جدول ۴-۱۹: بیشینه ضریب بازتاب ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3y=1$ ۸۶

جدول ۴-۲۰: بیشینه رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3y=1$ ۸۷

جدول ۴-۲۱: گاف نواری-ثابت دی الکتریک-ضریب شکست-ضریب بازتاب و ضریب جذب ساختارهای

مورد مطالعه در این پژوهش ۹۰

فصل ۱

مروری بر سلول های خورشیدی و تاریخچه مطالعات انجام شده

۱-۱ انرژی خورشیدی

مصرف انرژی در جهان بالاست و همواره این سوال مطرح می شود که آیا انرژی های فسیلی می تواند جوابگوی مصرف انرژی بشر در قرن های آینده باشد یا خیر ؟ جواب این سوال به دو دلیل منفی است و باید منابع انرژی تجدیدپذیر جایگزین شود، اولین دلیل محدودیت و مرغوبیت سوخت های فسیلی است که سوخت ها از نوع انرژی شیمیایی متمرکز شده اند و مسلماً کاربرد های بهتری از احتراق دارند. دلیل دوم آلودگی هایی هست که انرژی های فسیلی برای محیط زیست ایجاد می کنند به طوری که در عصر جدید حفظ سلامت اتمسفر از پیش شرط های توسعه اقتصادی پایدار جهانی به شمار می رود. پیش بینی می شود که در سال ۲۰۵۰ مصرف انرژی به ۱۳ تراوات برسد و دستاورد های جدید بایستی توانایی تامین این تقاضا را داشته باشد [۱]. از میان منابع تجدیدپذیر خورشید با یک ساعت تابش 10^{23} کیلو وات انرژی تولید می کند که می تواند انرژی مورد نیاز جهان را تامین کند. مقدار انرژی خورشیدی شگفت انگیز است [۲]. به طور متوسط، هر متر مربع از سطح زمین 164 وات توان خورشیدی دریافت می کند. به عبارت دیگر، می توان در هر متر مربع از سطح زمین یک لامپ 150 واتی قرار داد و با انرژی خورشید کل سیاره را روشن کرد! این نکته خوبی است که در مورد انرژی خورشیدی وجود دارد: به میزان بسیار زیادی وجود دارد؛ خیلی بیشتر از آنچه ما بخواهیم استفاده کنیم. اما یک نقطه ضعف نیز وجود دارد. انرژی خورشید مخلوطی از نور و گرما است که به زمین می رسد. هر دوی این ها بسیار مهم هستند؛ نور باعث رشد گیاهان می شود و گرما برای زنده ماندن موجودات لازم است. اما ما نمی توانیم مستقیماً از نور خورشید یا گرمای آن برای تأمین برق تلویزیون یا لباس شویی استفاده کنیم. بنابراین، باید راهی برای تبدیل انرژی خورشید به سایر اشکال انرژی، مانند برق، پیدا کنیم. این دقیقاً همان کاری است که سلول خورشیدی انجام می دهد [۳].

تقاضا برای استفاده از فناوری های جمع آوری انرژی خورشید در حال افزایش است یکی از این فناوری ها سلول های خورشیدی است که از آن برای جمع آوری نور خورشید و تبدیل آن به الکتریسیته استفاده می شود. اگر تنها یک درصد از سطح زمین با سلول های خورشیدی با بازده 10% پوشیده شود می توان انرژی

مورد نیاز جهان را تامین کرد یا به بیان دیگر، اگر فقط یک درصد از صحرای بزرگ آفریقا را با صفحات خورشیدی بپوشانیم، می‌توانیم برق کافی برای تأمین انرژی کل جهان تولید کنیم [۴].

۱-۲ مروری به تاریخچه سلول های خورشیدی

اولین کشف سلول خورشیدی آغاز تغییر در تولید انرژی بود. این تغییر بارها و بارها برای ایجاد پیشرفت های جدید در زمینه انرژی خورشیدی توسط محققان تکرار می شود و هنوز هم ادامه دارد. تاریخچه انرژی خورشیدی داستانی از نوآوری است که در اوایل قرن نوزدهم آغاز شد.

در سال ۱۸۳۹ بکرل که یک دانشمند فرانسوی بود، اثر فتوولتایی را در سن ۱۹ سالگی کشف کرد [۵]. او متوجه شد که وقتی الکترون ها در یک نوار رسانش در حالت برانگیخته قرار دارند، می توانند آزادانه در یک ماده حرکت کنند و در نتیجه جریان ایجاد کنند. اما این به طور گسترده ای شناخته نشد تا اینکه انیشتین مقاله ای در مورد پدیده فتوالکتریک نوشت و در نهایت جایزه نوبل را در سال ۱۹۲۱ دریافت کرد [۶]. اولین پنل خورشیدی توسط چارلز فریتز در سال ۱۸۸۳ اختراع شد که او یک لایه نازک از سلیوم را با یک لایه بسیار نازک طلا پوشاند. در لایه نازکی از طلا سلول های به دست آمده دارای بازده الکتریکی تبدیل تنها در حدود ۱٪ بودند. این اختراع منجر به راه اندازی جنبشی برای تولید انرژی خورشیدی شد [۷].

ویلیام آدامز و ریچارد اوانز در سال ۱۸۷۶ کشف کردند، تولید الکتریسیته با در معرض نور قرار دادن سلیوم صورت می گیرد. آنها نشان دادند که یک ماده جامد می تواند نور به الکتریسیته تبدیل کند [۸].

عصر خورشیدی در سال ۱۹۵۰ آغاز شد، زمانی که دانشمندان آزمایشگاه بل مطالعه بر روی اثر فتوولتایی تمرکز کردند و شروع به استفاده از سیلیکون برای تولید سلول های خورشیدی کردند. این پیشرفت به داریل چاپین، کالوین فولر و جرال د پیرسون نسبت داده شده است که بازدهی تنها ۴٪ را تولید کردند که

بعدها به بازده ۱۱٪ رسید [۹]. این پیشرفت باعث شد که دولت ایالات متحده پول بیشتری را برای فناوری سلول های خورشیدی سرمایه گذاری کند. در دهه های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰، تولید پنل های خورشیدی امکان پذیر شد، اما نقطه ضعف آن این بود که برای مصرف کنندگان اصلی بسیار گران بود، اما دانشمندان به توسعه فناوری انرژی خورشیدی برای کاهش هزینه ادامه دادند. با ظهور نیمه هادی ها در سال ۱۹۴۱، راسل اس اهل فرآیندی از تشکیل شمش های سیلیکونی را توصیف کرد که به اولین سلول اتصال P-N منجر شد. و اولین سلول خورشیدی سیلیکونی را تولید کرد [۷].

۱-۳ سلول خورشیدی

سلول خورشیدی یک قطعه الکترونیکی است که نور خورشید را می گیرد و آن را مستقیماً به برق تبدیل می کند. هر سلول تقریباً به اندازه کف دست یک فرد بزرگسال، به شکل هشت ضلعی و به رنگ سیاه مایل به آبی است. سلول های خورشیدی معمولاً به هم می پیوندند و واحدهای بزرگتری به نام ماژول خورشید را می سازند، و این واحدها خود در واحدهای بزرگتری نیز شناخته می شوند که به صفحه یا پنل خورشیدی معروف هستند. صفحه های سیاه یا آبی که روی سقف برخی خانه ها مشاهده می کنید، پنل خورشیدی هستند. همچنین، سلول خورشیدی می تواند به شکل تراشه های کوچک (برای تأمین برق وسایل کوچک مانند ماشین حساب های جیبی و ساعت های دیجیتالی) باشد.

سلول خورشیدی ساندویچی از سیلیکون نوع n (الکترون بیشتر) و سیلیکون نوع p (الکترون کمتر) است. این انرژی با استفاده از نور خورشید برای ایجاد جهش الکترون ها در محل پیوند بین لایه های مختلف سیلیکون، برق تولید می کند.

قانون پایستگی انرژی بیان می کند که نمی توانیم انرژی ایجاد کنیم یا آن را محو کنیم. تنها کاری که می توانیم انجام دهیم این است که آن را از یک شکل به شکل دیگر تبدیل کنیم. در عمل، همان طور که بیان خواهیم کرد، بیشتر سلول ها حدوداً ۱۰ تا ۲۰ درصد از انرژی دریافتی را به برق تبدیل می کنند. در

یک سلول خورشیدی سیلیکونی تک پیوندی، حداکثر بازده تئوری تقریباً ۳۰ درصد است که به عنوان محدودیت شالکی کويسر^۱ شناخته می شود [۱۰]. این اساساً به این دلیل است که نور خورشید شامل مخلوط متنوعی از فوتون ها با طول موج و انرژی های مختلف است و هر سلول خورشیدی تک پیوندی برای گرفتن فوتون فقط در یک بازه فرکانسی خاص بهینه سازی می شود و بقیه را جذب نمی کنند.

بهترین سلول های آزمایشگاهی پیشرفته می توانند ۴۶ درصد بازدهی را در شرایط کاملاً عالی با استفاده از چندین پیوند برای گرفتن فوتون هایی با انرژی مختلف ارائه دهند. صفحات خورشیدی خانگی در دنیای واقعی می توانند بازدهی حدود ۱۵ درصد داشته باشند و بعید است که خیلی بهتر شوند. سلول های خورشیدی نسل اول و تک پیوندی قرار نیست به بازده ۳۰ درصدی محدودیت شالکی و کويسر نزدیک شوند، هرچند که در آزمایشگاه ۴۶ درصد بازدهی نیز داشته باشند. عوامل مزاحم مختلف دنیای واقعی در بازده اسمی نقش دارند، از جمله ساخت صفحات، نحوه قرارگیری و زاویه قرارگیری آنها، تمیز نگه داشتن آنها، گرم شدن آنها (افزایش دما کارایی را پایین می آورد) و اینکه آیا تهویه دارند (برای گردش هوا در زیر پنل) تا آنها را خنک نگه دارد یا نه.

۱-۴ انواع سلول های خورشیدی

اغلب سلول های خورشیدی که امروزه در پشت بام خانه ها می بینید، اساساً فقط ساندویچ های سیلیکونی هستند که برای ساختن آنها از ناخالصی هایی استفاده می شود تا هادی های الکتریکی بهتری باشند. دانشمندان از این سلول های خورشیدی کلاسیک، عمده تاً برای تمایز آنها از دو فناوری متفاوت و مدرن تر که به عنوان نسل دوم و سوم شناخته می شوند، به نام نسل اول یاد می کنند. تفاوت این نسل ها در چیست ؟

¹ Shockley queisser

۱-۴-۱ نسل اول

حدود ۹۰ درصد سلول‌های خورشیدی جهان از ویفر سیلیکون بلوری قطعه قطعه شده از شمش‌های بزرگ در آزمایشگاه‌های بسیار تمیز و در فرایندی ساخته می‌شوند که ممکن است تکمیل آن یک ماه طول بکشد. شمش‌ها یا به صورت بلورهای منفرد (مونوکریستال) یا حاوی چندین کریستال (پلی کریستال) هستند. آن‌ها از یک پیوند ساده و بین لایه‌های سیلیکون نوع n و p استفاده می‌کنند که از شمش‌های جداگانه برش داده و ورقه‌ای شده‌اند. شمش نوع n با گرم کردن تکه‌های سیلیسیم با مقادیر کمی فسفر، آنتیموان یا آرسنیک به عنوان آلاینده ساخته می‌شود، در حالی که در یک شمش نوع p از بور به عنوان آلاینده استفاده می‌شود. سپس برش‌های سیلیکون نوع n و p ذوب می‌شوند تا محل پیوند ایجاد شود. یک پوشش ضد بازتاب نیز اضافه می‌شود که جذب نور را بهبود می‌بخشد و به سلول‌های فتوولتائیک رنگ آبی مشخص، شیشه محافظ در جلو و پشت پلاستیکی و اتصالات فلزی می‌دهد تا سلول بتواند به مدار وصل شود. البته اتصال $n - p$ ساده اساس کار اکثر سلول‌های خورشیدی است.

۱-۴-۲ نسل دوم

در این فناوری با استفاده از روش‌هایی مثل تبخیر، لایه‌های نازک در حدود چند میکرون بر روی سطوحی مانند شیشه، پلیمر یا فلز تشکیل می‌شود. فناوری لایه نازک‌ها، علاوه بر اینکه فرایند تولید راحت و ارزانتر می‌کنند، به دلیل استفاده لایه بسیار نازکی از مواد نیمه رسانا، باعث کاهش هزینه‌های مواد اولیه نیز می‌شود. نیمه رساناهای متعددی برای کاربرد در سلول‌های لایه نازک پیشنهاد شده‌اند؛ اما سه نوع از آنها بیشترین کاربرد را در صنعت پیدا کرده‌اند که عبارت‌اند: سیلیکون غیربلوری (آمورف)، کادمیوم تلوراید ترکیب مس، ایندیوم، گالیوم و سلنیوم (موسوم به CIGS).

سلول‌های خورشیدی نسل دوم به دلیل نازک، سبک و قابل انعطاف بودن، می‌توانند روی پنجره‌ها، نورگیرها، کاشی‌های سقف و انواع «لایه‌های زیرین» از جمله فلزات، شیشه و پلیمرها (پلاستیک‌ها) نصب شوند. سلول‌های نسل دوم در مقابل افزایش انعطاف‌پذیری خود، بهره‌وری را از دست می‌دهند.

سلول‌های خورشیدی کلاسیک و نسل اول هنوز از سلول‌های نسل دوم بازده بهتری دارند. بنابراین اگرچه ممکن است یک سلول درجه یک نسل اول به بازدهی ۱۵ تا ۲۰ درصد برسد، سیلیکون آمورف برای به دست آوردن بازدهی بالاتر از ۷ درصد چالش دارد. بهترین سلول‌های CdTe با فیلم نازک فقط حدود ۱۱ درصد بازدهی دارد. سلول‌های CIGS نیز بهتر از این نیستند و بازدهی آن‌ها از ۷ تا ۱۲ درصد است. این یکی از دلایلی است که علی‌رغم مزیت‌های عملی آن‌ها، سلول‌های نسل دوم تاکنون تأثیر نسبتاً کمی بر بازار انرژی خورشیدی داشته‌اند.

۱-۴-۳ نسل سوم

آخرین فناوری‌ها بهترین ویژگی‌های سلول‌های نسل اول و دوم را ترکیب کرده‌اند. مانند سلول‌های نسل اول، سلول‌های نسل سوم نوید بازده نسبتاً بالایی را می‌دهند (۳۰ درصد یا بیشتر). از طرف دیگر، مشابه سلول‌های نسل دوم، به احتمال زیاد از موادی غیر از سیلیکون «ساده» مانند سیلیکون آمورف، پلیمرهای آلی (سازنده فتوولتایی آلی)، و بلورهای پروسکایت ساخته می‌شوند و چندین پیوند از مواد نیمه‌هادی مختلف دارند (از چند لایه ساخته شده‌اند). در حالت ایده‌آل، این ویژگی‌ها سلول‌های نسل سوم را نسبت به سلول‌های نسل اول یا نسل دوم ارزان‌تر، کارآمدتر و کاربردی‌تر می‌کند. در حال حاضر، رکورد جهانی بازدهی برای نسل سوم سلول خورشیدی ۲۸ درصد است که توسط یک سلول خورشیدی دومرحله‌ای سیلیکون-پروسکایت در دسامبر ۲۰۱۸ به دست آمده است. از انواع سلول‌های خورشیدی نسل سوم می‌توان به سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ، مبتنی بر نقاط کوانتومی و یا کریستال مایع، پروسکایتی و ... اشاره کرد [۳].

۱-۵ سلول خورشیدی پروسکایت

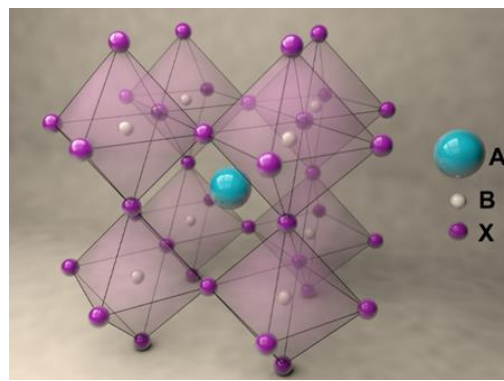
سلول خورشیدی پروسکایت، نسل سوم سلول‌های خورشیدی هستند که شامل ترکیبی از ساختار پروسکایت است که به دلیل فراوری آسان و کم هزینه بودن مواد خام مورد استفاده، این سلول‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته است.

پروسکایت نام ماده‌ای است که اولین بار توسط گوستاو رز در سال ۱۸۳۹ در روسیه با ساختار معدنی CaTiO_3 کشف شد [۱۱]. به افتخار معدن‌شناس روسی Lev von Perovsky، این ماده و هر ماده‌ای که ساختاری مشابه به آن را دارد پروسکایت نام نهادند [۱۲]. ولز و همکارانش در سال ۱۸۹۳ از محلول آبی، ترکیب پروسکایت بر پایه سزیم، سرب و هالید را سنتز کردند [۱۳]. دانشمندان دانمارکی در سال ۱۹۵۰ اولین بار فهمیدند که این ساختار خاصیت فوتورسانشی دارد که با جذب نور می‌تواند فوتون را به الکتریسیته تبدیل کند [۳]. وبر از دانشگاه آلمان اولین پروسکایت هالید آلی-فلزی را سنتز کرد که به جای یونهای سزیم از کاتیون متیل آمونیوم استفاده کرد [۱۴]. میاساکا و همکارانش در سال ۲۰۰۹ اولین بار از آن در سلول‌های خورشیدی استفاده کردند [۱۵]. این سلول‌ها مشابه سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شد که بازده آن ۳/۸٪ بود و تنها در چند دقیقه پایداری داشت. پارک و همکارانش در سال ۲۰۱۱ با همین ساختار به بازده ۶/۵٪ رسیدند [۱۶].

۱-۵-۱ ساختار و معماری سلول‌های خورشیدی پروسکایت

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با توجه به نقش آنها به دو گروه تقسیم می‌شوند. گروه اول حساس شده نام دارد که در آن پروسکایت نقش جاذب نور را دارند و بارها به وسیله‌ی ماده دیگری جمع‌آوری می‌شوند، در این گروه مشابه فرایند حساس‌سازی در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، پروسکایت نقش یک جاذب را دارد که روی فیلم نیم‌رسانا نشانداده می‌شود. پروسکایت‌ها الکترون‌هایی را که بر اثر تابش نور جذب کرده‌اند را به لایه منتقل می‌کنند این الکترون‌ها به سمت الکترودها حرکت کرده و در مدار خارجی استخراج می‌شوند. گروه دوم لایه نازک‌ها هستند که ترابرد الکترون یا حفره درون پروسکایت انجام می‌شود، به این

صورت که پس از جذب تابش نور و تولید بار، ترابرد بار و انتقال این الکترون و حفره‌ها به الکترودها درون فیلم پروسکایت انجام می‌شود [۱۷]. اولین ساختار کریستالی پروسکایت به صورت ABX_3 است که A یک کاتیون تک ظرفیتی است که می‌تواند ساختار آلی یا معدنی شامل $(\text{Methylammonium}=\text{CH}_3\text{NH}_3)^+\text{MA}^+$, $(\text{Formamidinium}=\text{CH}(\text{NH}_2)_2)\text{FA}^+$, Cs^+ , K^+ , Rb^+ باشد و B کاتیون فلزی دوظرفیتی است که شامل Pd^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{2+} , Ge^{2+} و X آنیون هالیدی شامل هالوژن‌های I^- و Br^- و Cl^- است [۱۸].



شکل ۱-۱: پروسکایت مکعبی ABX_3

پایدارترین حالت برای ساختار پروسکایت حالت مکعبی است، برخی کج‌شدگی‌ها در محورهای مختلف برای ساختار مکعبی به وجود می‌آید که پروسکایت را از حالت مکعبی ایده‌آل خارج می‌کند و ساختارهای ارتورومبیک، هگزاگونال، رومبوهدرال را به وجود می‌آورد. چند عامل سبب انحراف از تقارن مکعبی می‌شود مانند اندازه کاتیون A که برای ایجاد ساختار پروسکایتی سه بعدی پایدار باید از $2/3$ آنگسترم کمتر باشد، اگر بیشتر یا مساوی باشد منجر به ساختارهای دوبعدی و یک بعدی می‌شوند. گلداسمیت^۱ در سال ۱۹۲۷ یک رابطه برای تنظیم اندازه شعاع یونی تجربی مربوط به تقارن مکعبی در دمای اتاق تعریف کرد که به صورت زیر است:^۱

^۱ V. Goldschmidt

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2} (R_A + R_X)}$$

(۱-۱)

در این رابطه t فاکتور تلورانس و R_A شعاع یونی کاتیون A و R_X شعاع یونی آنیون X است [۱۹]. اگرچه مقدار نظری t برای ساختارهای مکعبی ۱ در نظر گرفته می‌شود اما در تجربه $0.8 < t < 0.9$ است [۲۰]. دومین ساختار، جاذب پروسکایت دوتایی با فرمول شیمیایی $A_2BB'_X6$ که سایت A شامل Cs^+ و B شامل یون‌های یک ظرفیتی Cu^+, Ag^+ و B' شامل یون‌های سه ظرفیتی Bi^{3+}, Sb^{3+} است. یون‌های تک ظرفیتی B و سه ظرفیتی B' در کنار هم ترکیب پروسکایت دوگانه استاندارد را حفظ می‌کنند. با توجه به تحقیقات برای مواد پروسکایت بدون سرب، اسلونی و همکارانش ساختار $Cs_2AgBiBr$ را با گاف نواری مستقیم ۱/۹۵ الکترون‌ولت گزارش دادند [۲۱]. ساختار سوم، ساختار جاذب شبه پروسکایت با فرمول شیمیایی $A_3B_2X_9$ است که هالیدهای ترکیبی از بیسموت و آنتیمونی سه ظرفیتی هستند که نمی‌توانند در ساختار پروسکایت مشابه 3D با فرمول ABX_6 تطبیق پیدا کنند. این جاذب‌های هالید شبه پروسکایت یک گروه ساختاری غنی از پروسکایت‌های هالید آلی-معدنی که ترکیبی از خانواده وسیع ساختارهای $A_3B_2X_9$ هستند که A شامل یون‌های مثبت یک ظرفیتی معدنی Cs^+, Rb^+, K^+ یا آلی $NH_4^+, MA=CH_3NH_3^+$ و B یون‌های مثبت فلزی سه ظرفیتی شامل $Bi^{3+}, Sb^{3+}, In^{3+}$ و X نشان دهنده یون‌های منفی تک ظرفیتی Cl^-, Br^-, I^- است که به عنوان جاذب فتوولتائیک فعال استفاده می‌شوند. وقتی از کاتیون کوچک مثل Cs, Rb در جایگاه A استفاده شود. پروسکایت مبتنی بر بیسموت و آنتیمونی دو نوع موادی هستند که نسبت به سرب پایدارترند. در مقایسه با پروسکایت ABX_3 ترکیب $A_3B_2X_9$ دارای دو یون فلزی در سلول واحد خود است که سلول واحد بزرگ تر شده و احتمال جایگزین‌های یونی برای تنظیم مجدد ویژگی‌ها را افزایش می‌دهد [۲۲-۲۴].

۱-۵-۲ سلول خورشیدی پروسکایت مبتنی بر بیسموت

ابعاد ساختاری و نوع کاتیون B برای جایگزینی برای سرب دو عامل مهمی هستند که مناسب بودن مواد پروسکایت هالید را برای کاربردهای فتوولتایی تعیین می کنند. این ابعاد ساختاری و نوع کاتیون های B به ترتیب ابعاد زیر گزارش شده اند: پروسکایت های سه بعدی، پروسکایت های دوبعدی، هالیدهای دوبعدی (2D) و شبه پروسکایت ها با فرمول عمومی $A_3B_2X_9$. بیسموت در شکل سه ظرفیتی خود پایداری شیمیایی بالایی دارد، همچنین غیرسمی است به همین دلیل آن کاندید مناسبی به جای سرب می تواند باشد. این یون ها دارای پیکربندی الکترونیکی، الکترون گاتیوی و شعاع یونی مشابه Pb^{2+} هستند. بیسموت از نظر آرایش الکترونی با تفاوت یک الکترون بیشتر در اربیتال P و شعاع یونی ($Pb^{2+}=1.19 \text{ \AA}, Bi^{3+}=1.03 \text{ \AA}$) ساختار مشابهی با Pb^{2+} دارد به همین دلیل این امکان را ایجاد می کند تا در ساختار بلوری پروسکایت های هالید برای دستکاری در ویژگی های نوری عمل کند و جایگزین خوبی برای سرب باشد. همه این ویژگی ها این اجازه را می دهد تا به عنوان یک مرکز فعال در مواد میزبان مختلف عمل کند. تحقیقات روی پروسکایت ها و مشتقات سلول های خورشیدی مبتنی بر هالیدهای Bi با بهره گیری از پایداری عالی و سمیت کم، به عنوان یک بخش جدید ظهور کرده است. این فلز به دلیل مشارکت آسان الکترون های اربیتال P در ترکیب شیمیایی مشهور است. بیسموت ویژگی های قابل توجهی دارد، آرایش الکترونی بیسموت $[Xe]6s^26p^3$ که الکترون های اربیتال s, p الکترون های لایه ظرفیت هستند. بنابراین دارای حالات مختلف اکسیداسیون مانند ۰-۲-۳-۵ می باشد. ساختارهایی مانند $MA_3Bi_2I_9$ ، $Cs_3Bi_2I_9$ ، $(NH_4)_3Bi_2I_9$ ، $Cs_3Bi_2Br_9$ و موارد دیگر کاندیدای مناسبی به عنوان جاذب های نور معرفی شدند. با این حال، گاف نواری نسبتاً گسترده در نهایت عملکرد فتوولتائیک آنها را محدود می کنند [۲۷-۲۵]. Cs, MA جزو مواد قلیایی هستند که میتوانند شامل کاتیون های لایه جاذب پروسکایت باشند. استفاده از این کاتیون ها در لایه جاذب باعث افزایش فاکتور ترانس گلداسمیت (هرچه فاکتور ترانس گلداسمیت به عدد یک نزدیک تر باشد ساختار دارای تقارن بیشتری است) و افزایش پایداری و بازده سلول می شوند. کاتیون های آلی MA و غیرآلی Cs در سایت A

عمدتاً به عنوان دهنده الکترون عمل می کنند و تاثیر غیر مستقیمی روی ساختار الکترونی دارد زیرا با تغییر ابعاد ماده باعث کاهش یا افزایش گاف نواری و همچنین افزایش یا کاهش پایداری ساختار هم می شود [۲۸]. جایگاه X,B برای تنظیم دقیق پیکربندی الکترونی و ویژگی های الکترونی هستند. تغییر جایگاه B تاثیر زیادی روی انرژی نواری رسانش و مشخصات الکترونی ماده دارد. با تغییر هالوژن ها در جایگاه X , از $Cl(a=5.6\text{\AA}), Br(a=5.9\text{\AA}), I(a=6.32\text{\AA})$ ثابت شبکه تغییر می کند و با افزایش شعاع یونی ثابت شبکه نیز افزایش می یابد و در نتیجه منجر به کاهش گاف می شوند. در این پژوهش ساختار $Cs_3Bi_2Br_9$ و $Cs_3Bi_2I_9$ گاف نواری نزدیک به هم دارند ولی بد نسبت به برم جذب نور بهتری دارد [۲۹].

۱-۵-۳ مروری بر تاریخچه پروسکایت مبتنی بر بیسموت

اولین ساختار بلوری بیسموت پروسکایت $Cs_3Bi_2I_9$ در دهه ۱۹۶۰ مورد مطالعه قرار گرفت و بعد از ۵۰ سال پارک^۱ و همکارانش برای اولین بار این ترکیب را در سلول های خورشیدی گنجانده [۳۰]. پارک و همکارش مواد پروسکایت $Cs_3Bi_2I_9$, $MA_3Bi_2I_9$ و $MA_3Bi_2I_{9-x}Cl_x$ را در سال ۲۰۱۵ با روش پوشش دهی چرخشی و با XRD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند که همه نمونه ها یک فاز کریستالی شش ضلعی و گروه فضایی $p63/mmc$ را نشان دادند و برای آنها گاف نواری ۲/۴ و ۲/۲ و ۲/۱ الکترون ولت را تخمین زدند. در میان پروسکایت ها $Cs_3Bi_2I_9$ بهترین پارامترهای فتولتایی را ثبت کرد که بازده ۱/۰۹٪ را داشت [۳۱]. گاش^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ ساختار $Cs_3Bi_2I_9$ با گاف نواری ۲ الکترون ولت را مورد ارزیابی قرار دادند که با تغییر استوکیومتری مواد، بازده سلول خورشیدی $Cs_3Bi_2I_9$ تا حد زیادی افزایش یافت [۳۲]. اوز^۳ و همکارانش ترکیب $MA_3Bi_2I_9$ با گاف ۲/۹ الکترون ولت و بازده ۰/۱٪ را گزارش دادند [۳۳]. جین^۴ و همکارانش پروسکایت $MA_3Bi_2I_9$ از طریق فرایند محلول به کمک بخار کنترل شده (VASP) و بازده ۳/۱۷

¹ Park

² Ghosh

³ Oz

⁴ Jain

٪ را گزارش کردند [۳۴]. سان^۱ و همکارانش با جایگزینی NH_4 در جایگاه A ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ را سنتز کردند و به گاف نواری ۲/۰۴ الکترون ولت رسیدند [۳۵]. لن^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ ساختار $(\text{FA})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ را سنتز کردند، با جایگزینی $\text{FA}=\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ در سایت A خواص نوری این سلول‌های پروسکایتی را تغییر دادند که این ساختار یک فاز شش ضلعی با یک سلول گسترده‌تر در مقایسه با $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ از خود نشان داد و گاف نواری ۲/۱۹ الکترون ولت و بازده ۰/۰۲۲٪ را به نمایش گذاشت [۳۶]. لایه‌های چندشکلی $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ توسط ملوت^۳ و همکارانش به صورت تجربی و DFT مورد مطالعه قرار گرفت که گاف بدست آمده برای این ساختار ۲/۶۴ الکترون ولت که بسیار بزرگ و برای ماده فتوولتایی مضر است و نیاز به مهندسی ترکیب بیشتری در این محدوده دارد [۳۷]. تک بلور $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ توسط لنج^۴ و همکارانش مطالعه شده است. و این ترکیب منجر به نمایش تقارن مثلثی (گروه فضایی $P3/m1$) شد که با لایه‌های هشت ضلعی فلزی هالید مشخص می‌شود که دارای گاف نواری مستقیم ۲/۵ الکترون ولت است [۳۸]. در سال ۲۰۱۷ هونگ^۵ و همکارانش روی آلایش ساختار Cs_3BiXI_9 که X شامل Al, As, B, Bi, Co, Ga, In, Ir, La, P, Sb, Sc, Y که با استفاده از روش DFT با VASP در دو گروه فضایی $P3/m1$ و $P6_3/mmc$ کار کردند که بهترین نتیجه برای Ga, In با کمترین گاف نواری بدست آمد [۳۹]. در سال ۲۰۱۹ ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_{9-x}\text{Br}_x$ توسط آلایش $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ با برومید تهیه شد که با غلظت ناخالصی $x=3$ گاف نواری پایین تر ۲/۰۳ الکترون ولت بدست آمد. مهم ترین اتفاق در این پژوهش انتقال فاز $P6_3/mmc$ به $P3/m1$ بود که به دلیل آلایش سه اتم برومید کاهش گاف غیرمعمولی در ساختار رخ داد و به بازده ۱/۱۵٪ رسید [۴۰]. در سال ۲۰۲۱ جونگ^۶ و همکارانش روی آلایش سایت A و X ساختار $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_2\text{I}_{9-y}\text{Cl}_y$ ($x, y = 0, 1, 2, 3$) کار کردند که خواص نوری و پایداری خوب را در فاز دو بعدی از خود

¹ Sun

² Lan

³ Melot

⁴ Leng

⁵ Hong

⁶ Jong

نشان دادند وجود کلر سبب پایداری بیشتر می‌شود اما به دلیل گاف نواری زیاد، ترکیب آن با ید و آلایش سایت A با MA سبب کاهش گاف‌نورای می‌شود در حالی که MA برای پایداری فاز دو بعدی مضر است. تغییر هالوژن‌ها از کلر به بروم و ید کاهش شعاع یونی و در نتیجه افزایش ثابت شبکه در ساختار پروسکایت و در نتیجه کاهش گاف را به همراه دارد [۴۱].

۱-۶ هدف و ساختار پایان‌نامه

ویژگی‌های اپتیکی قابل تنظیم توسط تغییر ساختار پروسکایت، جذب اپتیکی بالا، تحرک پذیری مناسب حامل‌های بار و پایداری مناسب، در کنار ساخت نسبتاً ساده و ارزان، از دیگر ویژگی‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایتی است که نشان دهنده علل تمرکز بر این مواد به منظور جایگزینی با مواد و تکنولوژی پیشین است. دستیابی به نتایجی با بازدهی بالا، قابلیت تکرار پذیری طولانی مدت، مسائل مهمی است که قبل از تجاری‌سازی پروسکایت باید برطرف شوند. بهبود ساختار شیمیایی پروسکایت می‌تواند روشی موثر در بهبود همزمان خواص الکترونیکی و پایداری آن باشد. بنابراین محققین در تلاشند تا با تغییر یا ترکیب آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ساختار پروسکایت، پایداری آن را افزایش دهند.

اخیراً دیگر مواد مبتنی بر بیسموت مانند $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ به عنوان کاندیدای احتمالی برای کاربردهای انرژی فتوولتایی و نوری پدیدار شده‌اند که غیرسمی هستند و پایداری بالاتری دارند. با این حال بهترین بازده تجهیزات مربوطه به اندازه کافی خوب نبوده و مطالعات مربوط به تشکیل لایه نازک و خواص اپتوالکترونیک بسیار محدود است. روش‌های مبتنی بر بیسموت مزایای عدم سمیت، پایداری در محیط‌های مرطوب را نشان می‌دهند که اساس ارزیابی را در کاربردهای آینده فتولتایی فراهم می‌کنند. با توجه به ویژگی‌ها و کاربردهای منحصر به فردی که سلول‌های خورشیدی پروسکایتی دارا است، در این تحقیق بر آنیم تا خواص الکترونی و نوری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر بیسموت را با استفاده از روش‌های محاسباتی بر پایه نظریه تابع چگالی (DFT) با تقریب GGA-BLYP بررسی کنیم، که این تقریب یک تابع هیبریدی است و مقدار گاف نواری را دقیق‌تر مشخص می‌کند.

فصل ۲

اصول نظری و روش محاسبات

۲-۱ مقدمه

دو نظریه اصلی و مهم، نظریه کلاسیک و نظریه کوانتومی برای توصیف بیشتر سیستم‌های فیزیکی استفاده می‌شوند اما محدودیت اصلی که برای این دو نظریه وجود دارد این است تنها قادر به حل دقیق سامانه تک ذره‌ای و یا دو ذره‌ای می‌باشند و برای حل سیستم‌هایی با ذرات بیشتر و باید از تقریب‌ها و نظریه‌های دیگری کمک گرفت [۴۲]. نظریه تابعی چگالی یک نظریه مهم و بنیادی در حل مسائل بس‌ذره‌ای در حالت پایه مثل معادله شرودینگر است که رفتار پایه‌ای اتم‌ها، مولکول‌ها و بلورها را توصیف می‌کند استفاده از این نظریه به همراه روش کوهن-شم می‌توان یک سیستم بس‌ذره‌ای را به شکل یک سیستم تک ذره‌ای توصیف کرد. [۴۳].

۲-۲ نظریه تابع چگالی

۲-۲-۱ سیستم بس‌ذره‌ای

سیستم بس‌ذره‌ای از اتم‌ها و مولکول‌ها و بلور تشکیل شده که الکترون‌ها و هسته‌ها در آن باهم برهمکنش می‌کنند و با استفاده از مکانیک کوانتومی می‌توان با معادله شرودینگر این سیستم را توصیف کرد که به صورت زیر است:

$$H\Psi = E\Psi \quad (۱-۲)$$

که در این معادله H عملگر هامیلتونی و Ψ ویژه‌حالت هامیلتونی می‌باشد. اولین گام برای توصیف نوشتن هامیلتونی است.

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} e^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J \frac{e^2}{|R_I - R_J|} \quad (۲-۲)$$

M_i جرم هر هسته در فاصله R_I از مبدا و m جرم هر الکترون در فاصله r_i از مرکز اتم را مشخص می‌کند. عبارت اول انرژی جنبشی الکترون ها و عبارت دوم انرژی جنبشی هسته ها و سه عبارت بعدی مربوط به برهمکنش‌های الکترون-هسته، الکترون-الکترون و هسته-هسته است. هسته‌ها سنگین‌تر از الکترون ها هستند و کند تر از آن ها حرکت می‌کنند پس می‌توان آنها را مستقل از هم فرض کرد. با تقریب اوپن هایمر می‌توان هامیلتونی الکترونی را به صورت زیر تعریف کرد:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} e^2 + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3-2)$$

عبارت دوم پتانسیلی است که توسط هسته ها روی الکترون ها عمل می‌کند. توجه شود که برهمکنش بین هسته ها به صورت یک پارامتر وارد می‌شود. البته با این تقریب هنوز هم حل این معادله پیچیده است.

۲-۲-۲ نظریه کوهنبرگ-کوهن

نظریه تابعی چگالی DFT در چارچوب مکانیک کوانتومی یک سیستم برهمکنشی را توصیف می‌کند که بر اساس چگالی الکترونی به جای توابع موج بس‌ذره ای است زیرا توابع موج بس‌ذره‌ای به مختصات فضایی تمامی الکترون‌ها نیازمندند و این در حالی است که چگالی الکترونی تنها به یک مختصه‌ی مکان وابسته است. این نظریه از دو قضیه بنیادی تشکیل شده است که توسط هوهنبرگ و کوهن ارائه شد [۴۴]. قضیه اول به این شرح است که چگالی الکترون حالت پایه یک سیستم بس‌ذره‌ای یک متغیر بنیادی است که میتوان با استفاده از آن همه خصوصیات سیستم را بدست آورد [۴۵]. قضیه دوم این را اثبات می‌کند که هر سیستم بس الکترونی نسبت به حالت پایه‌ی خود از یک اصل وردشی تبعیت می‌کند که بر اساس این قضیه مقدار چشم‌داشتی هامیلتونی معادله شرودینگر به شکل زیر است :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})]$$

(۴-۲)

که $E[n(\mathbf{r})]$ تابعی انرژی کل است و $n(\mathbf{r})$ 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:

$$\left. \frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n=n_0} \quad (5-2)$$

از معادله بالا چگالی الکترونی که به کمینه انرژی مربوط می شود، چگالی حالت پایه $n_0(\mathbf{r})$ می باشد. بر طبق نظریه اول، می توان انرژی حالت پایه را به صورت زیر نوشت:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (6-2)$$

کوهن-شم یک راه حل مناسب برای کاهش مسئله بس ذره ای به تک ذره ای ارائه داد به این صورت که از یک سری معادلات که هر معادله دارای یک تک الکترون باشد، استفاده شود. تابع کوهن-شم $E[n]$ به صورت زیر است:

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (7-2)$$

عبارت اول تابع انرژی جنبشی ذره های غیربرهمکنشی و عبارت دوم انرژی الکترواستاتیکی و عبارت سوم انرژی تبادلی-همبستگی نام دارد که تصحیح کننده انرژی است و به چگالی همه نقاط وابسته است و در عین حال شکل دقیق تابعی E_{xc} شناخته شده نیست [۴۶].

برای اینکه بتوان معادلات تک ذره ای کوهن-شم را به طور دقیق حل کرد و جواب دقیقی برای انرژی حالت پایه و چگالی حالت پایه بدست آورد باید انرژی تبادلی-همبستگی به طور دقیق مشخص شود چون شکل انرژی تبادلی ناشناخته است باید از تقریب ها استفاده کرد. انرژی همبستگی-تبادلی موضعی LDA و تقریب شیب تعمیم یافته GGA [۴۷].

۳-۲-۲ روش تقریب چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم یافته (GGA)

روش تقریب چگالی موضعی (LDA) از ساده ترین و پرکاربردترین تقریب های DFT است و برای سیستم هایی که چگالی ثابتی دارند و یا چگالی آنها به کندی تغییر می کند مورد استفاده قرار می گیرد و

معمولا برای حالت‌های پایه است و خیلی دقیق نیست. روش شیب تعمیم یافته (GGA) تقریب دیگری از DFT است که نسخه بهبودیافته و دقیق تر تقریب LDA است و در نظریه تابعی چگالی بیشترین کاربرد را دارد. مورد استفاده‌ترین تابعی GGA در محاسبات جامدات تابعی لی، یانگ و پار (BLYP) و پر دو-بورگ-انزروهوف (PBE) هستند [۴۸]. در این پژوهش از تابعی BLYP که یک روش هیبریدی است به این دلیل که گاف نواری را نسبت PBE دقیق تر نشان می دهد استفاده کردیم.

۲-۲-۴ راه حل‌های معادلات کوهن-شم

روش‌های تقریبی متعددی برای حل خودسازگار معادلات تک ذره ای کوهن-شم وجود دارد که به سه روش معروف آن که به نحوه انتخاب پایه‌ای که توابع کوهن-شم با استفاده از آن بسط داده شده است، بستگی دارد می‌پردازیم:

۱. روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی جایگزیده (LCAO) که در این روش پایه‌ها بیشتر رفتاری اتمی از خود بروز می‌دهند و کد SIESTA بر این مبنا کار می‌کند.
۲. روش امواج تخت (PW) که کد VASP و QUANTUM ESPRESSO بر این اساس کار می‌کنند.
۳. روش کره‌های اتمی مثل موج تخت تقویت شده خطی (LAPW)، اربیتال مافین-تین خطی (LMTO).

این روش بر اساس ترکیبی از دو روش قبلی است که با استفاده از دو مدل پایه به حل مسئله می‌پردازد به این صورت که از کره‌های اتمی فرضی (کره‌های مافین-تین) در نظر گرفته می‌شود که اربیتال‌های اتمی به عنوان پایه‌های درون کره و امواج تخت بیرون از کره انتخاب می‌شوند و کد WEIN2K بر این اساس کار می‌کند [۴۹].

در این پژوهش، محاسبات بر مبنای چگالی الکترون مانند سایر کدها در DFT به صورت بسط توابع با استفاده از پایه‌ها بر اساس روش اربیتال‌های اتمی جایگزیده و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون‌های مغزی و هسته با کد محاسباتی کوانتومی SIESTA انجام شده است.

۵-۲-۲ روش اربیتال اتمی جایگزیده

در کد SIESTA مجموعه پایه‌ها ترکیب خطی از اربیتال‌های اتمی جایگزیده است که با بسط معادله کوهن-شم بر مبنای این پایه‌ها به حل معادله کوهن-شم می‌پردازد. ترکیب خطی اربیتال‌های اتمی، اربیتال‌های مولکولی را ایجاد می‌کند که بسط این اربیتال‌های مولکولی در حالت صحیح توابع پایه شکل می‌دهند که مجموع آن‌ها را سری پایه‌ها نام می‌گذارند. در محاسبات یک ساختار الکترونی دو نوع تابع پایه، تابع‌های اسلیر و گوسین وجود دارد. توابع اسلیر در ابتدا برای سامانه‌های تک اتمی و دو اتمی که به دقت بیشتری نیاز دارند مورد استفاده قرار گرفت اما به دلیل مشکلاتی که در انتگرال‌ها ایجاد می‌کند از توابع گوسین استفاده می‌کنند. اربیتال‌های اتمی در این توابع دارای دو بخش، حاصلضرب یک تابع شعاعی و یک هارمونیک کروی که تابع شعاعی به فاصله‌ی الکترون تا هسته بستگی دارد و از یک چند جمله‌ای که یک تابع نمایی در فاصله‌ی r است تشکیل شده و هارمونیک‌های کروی در اینجا نوع اربیتال‌ها را مشخص می‌کنند، در حالی که تابع شعاعی به عددهای کوانتومی l, n بستگی دارد هارمونیک کروی به عددهای کوانتومی l, m وابسته است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Phi_{lm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (۸-۲)$$

دقت نتایج یک سامانه براساس اربیتال‌های اتمی را اندازه و شکل پایه‌ها مشخص می‌کند پس لازمه نتیجه‌ی دقیق‌تر محاسبات، انتخاب مناسب از یک مجموعه‌ی پایه برای بسط توابع موج است. این پایه‌ها با پایه‌های چندگانه زتا (ξ) بسط داده می‌شوند که به سه گروه زتای یگانه (SZ)، دوگانه (DZ) و سه‌گانه (TZ) برای یک تا سه تابع شعاعی ۱ و ۲ و ۳ با هماهنگ‌های کروی مشترک تقسیم می‌شوند [۵۰]. که در اینجا زتای دوگانه قطبیده (DZP) استفاده می‌شود که از دقت بیشتر و زمان اجرای کمتری برخوردار است.

۲-۲-۶ شبه پتانسیل

اگر بتوان الکترون‌های یک اتم را به دو گروه الکترون‌های مغزی و والانس تقسیم نمود حل معادله شرودینگر بسیار ساده‌تر خواهد شد. الکترون‌های مغزی در پوسته‌های داخلی اتم قرار گرفته و هسته را پوشش می‌دهند و در پیوندهای شیمیایی شرکت نمی‌کنند و تنها اثر آنها استتار هسته است. خواص الکترونی بیشتر به الکترون‌های ظرفیت که در پوسته‌ی خارجی اتم قرار دارند و در پیوندهای شیمیایی مشارکت دارند مربوط می‌شود که این قضیه در مورد نمیرساناها و رساناها قابل توجه است بنابراین الکترون‌های مغزی را از محاسبات حذف کرده و مستقل از محیط فرض شده‌اند و می‌توان به پتانسیل ناشی از الکترون‌های مغزی و هسته یک برهمکنش موثر یک شبه پتانسیل نسبت داد [۵۱].

۲-۳ بهینه‌سازی پارامترها

محاسبات پایان نامه با استفاده از روش شبه پتانسیل و تقریب شیب تعمیم یافته GGA و تابعی BLYP در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی DFT با کد SIESTA انجام شده است. ابتدا مختصات و پارامترهای شبکه تمام ساختارهای مورد مطالعه بهینه گردید. به همین جهت رسیدن به بهترین نتیجه و در پی آن افزایش دقت، سرعت همگرایی و کاهش زمان اجرای محاسبات باید متغیرهایی نظیر انرژی قطع و تعداد نقاط فضای وارون را که تغییرات انرژی کل بر حسب این دو پارامتر بررسی می‌شود، بهینه کرد که در ادامه به توضیح این عناصر می‌پردازیم.

۲-۳-۱ انرژی قطع و بهینه‌سازی انرژی قطع

برای محاسبه‌ی بسیاری از کمیت‌های فیزیکی از جمله پتانسیل و چگالی بار و انرژی در ساختارهای دوره‌ای و همچنین تبدیل فوریه‌ای کمیت‌های فیزیکی از فضای حقیقی به فضای وارون و از فضای وارون به فضای حقیقی باید برخی انتگرال‌گیری‌ها در این فضا محاسبه شود، برای محاسبه این انتگرال‌گیری باید فضا را

شبکه‌بندی کنیم. رابطه‌ی انرژی قطع به صورت زیر نوشته می‌شود، اگر Δx را فاصله‌ی بین نقاط در فضای

شبکه‌بندی شده قرار دهیم، در آن K_c بردار موج تخت قطع و E_{cut} انرژی قطع است.

$$K_c = \frac{\pi}{\Delta x} \rightarrow E_{cut} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \rightarrow \text{if } m, h = 1 \rightarrow \frac{\pi}{\sqrt{2E_{cut}}} \quad (9-2)$$

رابطه انرژی قطع و فاصله‌ی نقاط در این فضا عکس هم می‌باشد در حالی که با تعداد این نقاط در فضای

حقیقی رابطه مستقیم دارد به این شکل که هر چه انرژی قطع بیشتر باشد تعداد نقاط بیشتر و فاصله نقاط

کمتر را به دنبال دارد و هرچه انرژی قطع و تعداد نقاط بیشتر باشد دقت در انتگرال‌گیری در فضای حقیقی

نیز افزایش می‌یابد. مقادیر انرژی قطع برای دو ساختار مونوکلینیک $(NH_4)_3Bi_2I_9$ و هگزاگونال

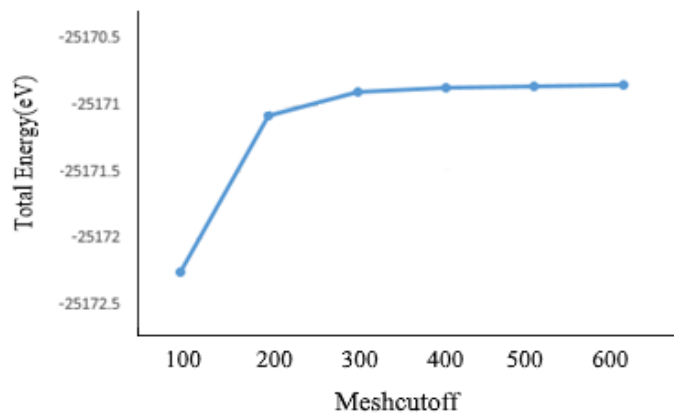
$Cs_3Bi_2I_9$ بهینه شده‌اند و مقادیر انرژی قطع بر حسب انرژی کل در جدول (۱-۲) خلاصه و در شکل‌های

(۱-۲) و (۲-۲) آورده شده است. روند تغییرات انرژی کل برای ساختار $(NH_4)_3Bi_2I_9$ بر حسب انرژی

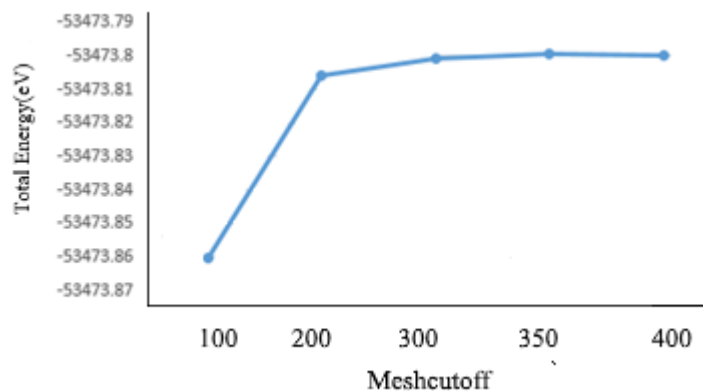
قطع ۳۵۰ Ry و برای ساختار $Cs_3Bi_2I_9$ مقدار ۴۰۰ Ry به بعد یکنواخت می‌شود.

جدول ۱-۲: انرژی قطع (Ry) بر حسب انرژی کل (eV) برای دو ساختار $(NH_4)_3Bi_2I_9$ و $Cs_3Bi_2I_9$

انرژی قطع $(NH_4)_3Bi_2I_9$	100 Ry	200 Ry	300 Ry	350 Ry	400 Ry	450 Ry
انرژی کل (eV)	-53475.127	-53473.860	-53473.805	-53473.800	-53473.799	-53473.799
انرژی قطع $Cs_3Bi_2I_9$	100 Ry	200 Ry	300 Ry	400 Ry	500 Ry	600 Ry
انرژی کل (eV)	-25172.257	-25171.083	-25170.902	-25170.870	-25170.855	-25170.844



شکل ۲-۱: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$



شکل ۲-۲: نمودار انرژی قطع بر حسب انرژی کل ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

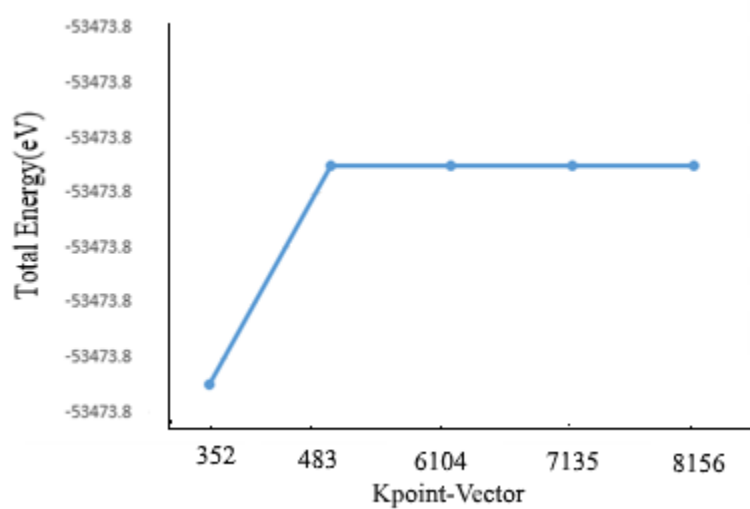
۲-۳-۲ تعیین بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون

برای کاهش خطا و افزایش سرعت اجرای محاسبات باید بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون را نیز بهینه کرد. کد محاسباتی SIESTA از روش منخارست پک استفاده می‌کند که در راستای آزادی و دوره‌ای ساختار و به صورت $N \times M \times K$ انجام می‌شود. برای ساختار مونوکلینیک $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ که $a \neq$

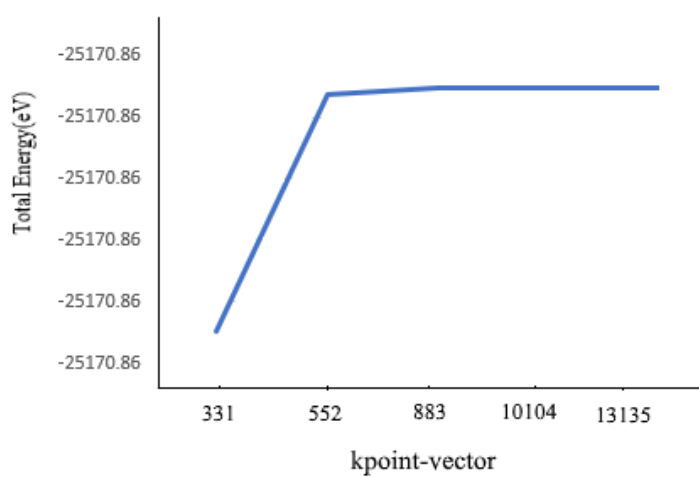
$b \neq c$ هست از بردار $N \times M \times K$ و برای ساختار هگزاگونال $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ که $a = b \neq c$ از بردار $N \times N \times K$ استفاده شد. برای بهینه کردن تعداد نقاط k ابتدا مقدار انرژی قطع بهینه را در فایل ورودی قرار داده سپس مقادیرها را برای دو ساختار برای $N \times M \times K$ تغییر می‌دهیم. تغییرات انرژی کل برحسب بردار k در جدول (۲-۲) و شکل (۲-۳) و (۴-۲) آورده شده است. بردار بهینه به ترتیب برای دو ساختار $4 \times 8 \times 3$ و $8 \times 8 \times 3$ بدست آمده است که برای ساختارهای ترکیبی نیز از همین مقادیر بهینه استفاده شد سپس مقادیر بهینه انرژی قطع و بردار شبکه k را در فایل ورودی قرار داده و موقعیت ها و پارامترهای شبکه ساختارها را واهلش و بهینه کردیم.

جدول ۲-۲ انرژی کل بر حسب بردار شبکه بندی k برای دو ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

بردار $(\text{NH}_4)_3\text{K}$	$3 \times 5 \times 2$	$4 \times 8 \times 3$	$6 \times 10 \times 4$	$7 \times 13 \times 5$	$8 \times 15 \times 6$
انرژی کل (eV)	-53473.799515	-53473.799507	-53473.799507	-53473.799507	-53473.799507
بردار $(\text{Cs}_3)_3 \text{K}$	$3 \times 3 \times 1$	$5 \times 5 \times 2$	$8 \times 8 \times 3$	$10 \times 10 \times 4$	$13 \times 13 \times 5$
انرژی کل (eV)	-25170.859466	-25170.855563	-25170.855531	-25170.855531	-25170.855531



شکل ۲-۳: نمودار نقاط شبکه وارون k ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$



شکل ۲-۴: نمودار نقاط شبکه وارون k ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

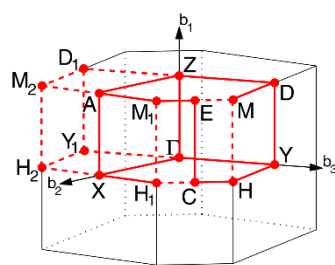
فصل ۳

نتیج: بررسی خواص الکترونی نمونه های خالص و ترکیبی

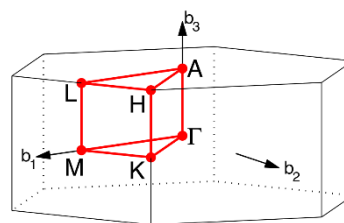
در این فصل به مطالعه و بررسی خواص الکترونی نمونه‌های خالص و ترکیبی شامل ساختار نواری، چگالی حالت هی کلی DOS و چگالی حالت های جزئی PDOS و ثابت شبکه می‌پردازیم.

۳-۱ ساختار نواری

با استفاده از ساختار نواری می‌توان گاف نواری ساختار، مستقیم یا غیرمستقیم بودن گاف نواری و همچنین روند تغییرات در آن را نیز بدست آورد. به منظور محاسبه‌ی ساختار نواری پروسکایت‌ها ابتدا باید محاسبات خودسازگار انجام شود تا انرژی فرمی هر ساختار بدست آید. برای محاسبه نوارهای انرژی باید مسیر مناسبی که بیشترین تقارن را دارد برای مسیر انتگرال‌گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن انتخاب شود. شکل (۳-۱) مسیر انتگرال‌گیری در فضای وارون برای محاسبه ساختار نواری پروسکایت‌ها در فاز مونوکلینیک و هگزاگونال را نشان می‌دهد که از این مسیر برای رسم ساختار نواری استفاده شده‌است. بعد از بهینه سازی داده‌های موردنیاز و ساختارهای مورد مطالعه، ساختار نواری با استفاده از کد محاسباتی SIESTA محاسبه شد. این محاسبات گاف نواری غیرمستقیم برای همه ساختارها به جز یک ساختار $(\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9)$ را نشان می‌دهد. در این ساختارها بیشینه‌ی نوار ظرفیت در یک عدد موج k با کمینه نوار رسانش قرار نگرفته‌است. محاسبات انجام شده با استفاده از روش DFT نشان می‌دهد که گاف نواری برای پروسکایت‌های نیمرسانا کمتر از مقدار تجربی است و این تفاوت به این دلیل است که روش نظریه تابع چگالی بر پایه توابع موج پایه است در حالی که گاف نواری ویژگی حالت های برانگیخته می‌باشد. این کاهش با استفاده از تصحیح‌های تابعی مثل تقریب GGA-BLYP تا حدودی بهبود می‌یابد. ساختار نواری محاسبه شده ساختارهای خالص و ترکیبی با تقریب GGA-BLYP در بازه ۳ تا ۳- الکترون‌ولت در شکل‌های (۲-۳) قابل مشاهده است. خط نقطه چین (انرژی صفر) تراز فرمی را نشان می‌دهد. در جدول (۳-۳) گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای مورد مطالعه در این پایان نامه با نتایج دیگران مقایسه شده است.



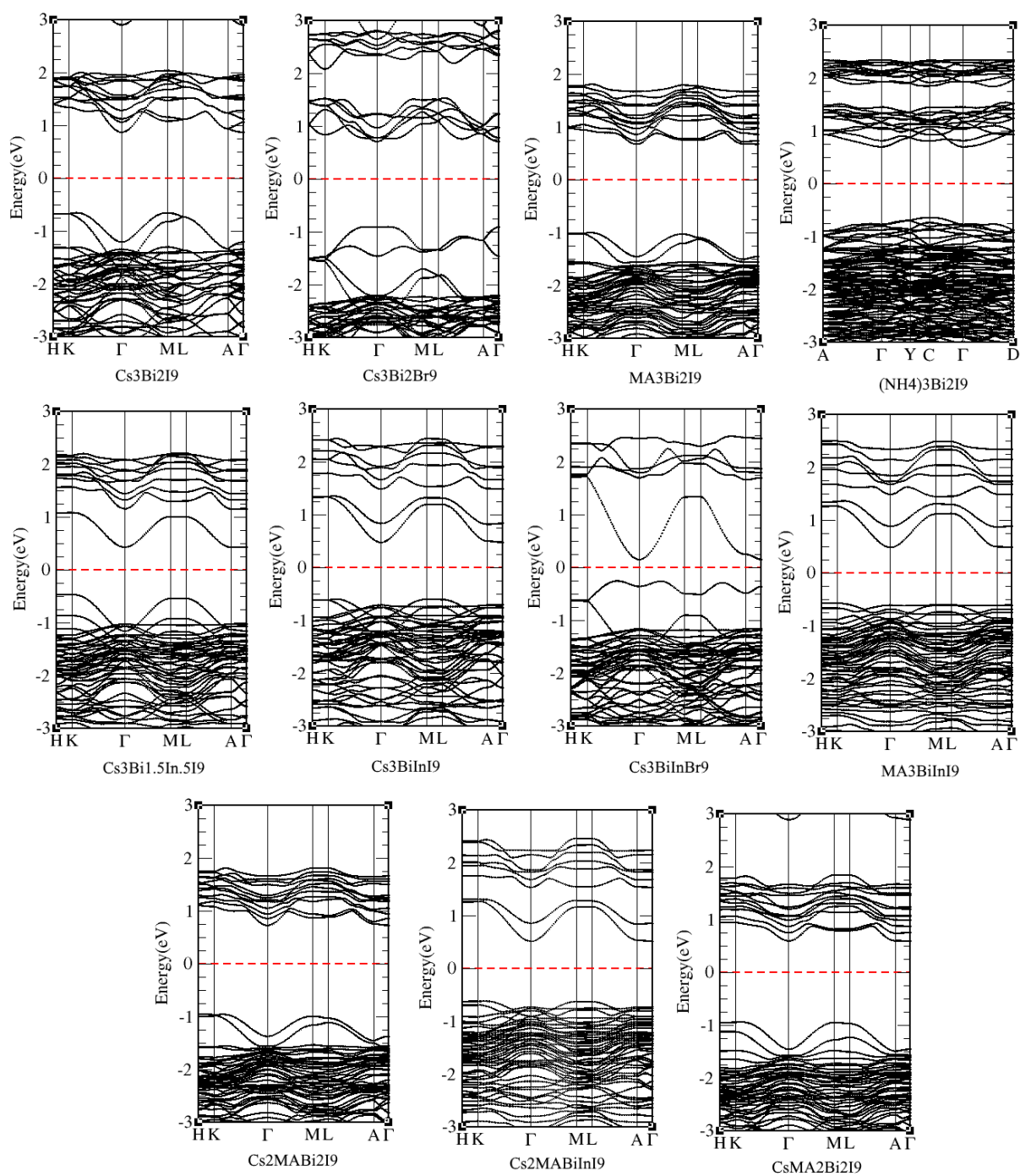
(ب)



(الف)

شکل ۳-۱: فاز های الف) هگزاگونال و ب) مونوکلینیک

باتوجه به اینکه سلول خورشیدی ایده ال دارای گاف انرژی مستقیم ۱.۳ الکترون ولت و گاف غیر مستقیم ۱.۱ الکترون ولت است بنابراین سلول خورشیدی مناسب باید دارای گاف انرژی در این محدوده باشد. باریک بودن (کمتر) گاف نواری این امکان را به وجود می آورد که ماده بتواند طول موج های بالاتری از نور را جذب کند. در این پژوهش قصد داریم به منظور مهندسی گاف نواری با آرایش In به جای Bi و ترکیب Cs و MA در جایگاه A سلول خورشیدی $A_3Bi_2X_9$ روند تغییر گاف را بررسی کنیم. تزریق ناخالصی در داخل نیمه رساناها باعث جابه جایی ترازهای نوار رسانش و ظرفیت شده و به تراز فرمی نزدیک می شوند. هنگامی که چنین ترازهایی در داخل نیمه رسانا به وجود می آیند تاثیر قابل ملاحظه ای بر خصوصیات الکترونی و اپتیکی ماده دارد. همانطور که در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) مشهود است با افزودن In به ترکیب $Cs_3Bi_{2-x}In_xI_9$ با غلظت $x=0.5, 1$ و $MA_3Bi_{2-x}In_xI_9$ و $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ با غلظت $x=1$ گاف کاهش می یابد و با ترکیب Cs و MA در ساختارهای $Cs_2MABi_2I_9$ و $CsMA_2Bi_2I_9$ به گاف نواری ایده ال برای سلول خورشیدی دست نیافتیم اما با افزودن In به ساختار $Cs_2MABi_{2-x}In_xI_9$ با غلظت $x=1$ گاف نواری در حدود گاف نواری ایده ال قرار گرفت.



شکل ۳-۲: ساختار نواری ساختارهای خالص و ترکیبی در سایت A,Bi سلول خورشیدی $A_3Bi_2X_9$

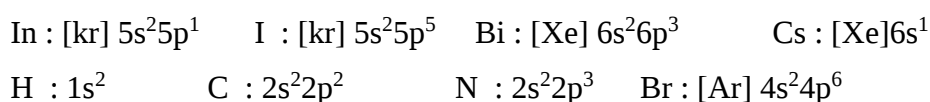
جدول ۳-۱: مقایسه گاف نواری محاسبه شده برای ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش و با دیگران

ساختار ها	گاف نواری در این پژوهش [GGA(BLYP)-نوع گاف]	گاف نواری دیگر پژوهش ها (نوع پژوهش و نوع گاف)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.51 eV(Indirect)	1.6 eV(Indirect-SOC)[52]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	1.6 eV (Direct)	2.66 eV (direct-HSE06+SOC) [53]
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.66 eV(Indirect)	1.5eV(indirect-SOC)[52]
$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.33(Indirect)	1.42eV(Direct-GGA)[54]
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{.5}\text{I}_9$	0.96eV(Indirect)	-
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	1.07eV(Indirect)	1.3eV(Indirect-SOC)[55]
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	0.41eV(Indirect)	-
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	1.04 eV(Indirect)	-
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.52 eV(Indirect)	1.67eV(Indirect-SOC)[56]
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	1.65 eV(Indirect)	1.73eV(indirect-SOC)[56]
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	1.13(Indirect)	-

۳-۲ چگالی حالت کلی و جزئی

با استفاده از چگالی حالت که تعداد حالت‌های مجاز در واحد انرژی است، می‌توان توزیع الکترونی را در طیف انرژی بدست آورد. چگالی حالت خصوصیات الکترونی و گرمایی و دیگر ویژگی‌های مواد رسانا و نیمرسانا و بستگی این خواص به ابعاد ماده را تعیین می‌کند. برای اینکه نحوه مشارکت اربیتال‌های اتم در چگالی حالت و پیوندها را بررسی کنیم از چگالی حالت جزئی استفاده می‌کنیم. در چگالی حالت‌ها مستقیم

یا غیرمستقیم بودن گاف مشخص نمی‌شود ولی می‌توان مقدار آن را بدست آورد. ناحیه‌ای از طیف چگالی حالت که صفر است انرژی فرمی را نشان می‌دهد که با مقادیر بدست آمده از ساختار نواری همخوانی دارد. با بررسی چگالی حالت جزئی برای هر ماده سهم اربیتال‌های اتم نواری رسانش و نواری ظرفیت مشخص می‌شود. با توجه به این که چگالی حالت‌ها در نزدیکی تراز فرمی به این خاطر که بسیاری از ویژگی‌ها مانند رسانش الکتریکی به این حالت‌ها بستگی دارد، بسیار مهم است، دیده می‌شود که سهم اربیتال‌های S,P در چگالی حالت سیستم نقش بیشتری دارند. آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم‌های کار شده در ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش به شرح زیر است:



با استفاده از چگالی حالت‌ها می‌توان تعداد حالت‌های اشغال شده در یک بازه انرژی مشخص از یک نواری را بدست آورد. برای محاسبه طیف جذب و گسیل ناشی از گذارهای درون نواری نیاز هست که چگالی حالت‌ها را داشته باشیم. ساختارها نیمه رسانا هستند که چگالی حالت نواری ظرفیت و رسانش با گاف از هم جدا شده اند و مقادیر محاسبه شده در این نمودارها با مقادیر بدست آمده از ساختار نواری در توافق خوبی است. در شکل‌های (۳-۳) تا (۳-۵) چگالی حالت‌های کلی برای ساختارهای خالص و ترکیبی رسم شده است. با مقایسه این نمودارهای ساختارهای آلایش یافته با ساختارهای خالص تغییر گاف قابل مشاهده است که با آلایش In در سایت Bi در ساختارهای خالص یعنی در $A_3B_2X_9$ ساختارهای ترکیبی Cs_3Bi_2 $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Br}_9$ و آلایش MA در سایت A سبب افزایش گاف نواری می‌شود. بیشترین کاهش گاف نواری مربوط به آلایش ایندیوم در ساختار Cs_3Bi_2 است که گاف نواری کاهش قابل توجهی پیدا کرده که به دلیل افزایش خاصیت فلزی ماده است. بین شعاع یونی و گاف رابطه مستقیم وجود دارد به این صورت که هرچه شعاع یونی کمتر باشد هیبریداسیون

بین ترازهای الکترونی نوار ظرفیت و رسانش در ساختارهای نواری بیشتر می شود، در نتیجه نوار رسانش به سمت پایین شیفیت پیدا می کند و گاف نواری کاهش می یابد [۵۷]. شعاع یونی In از Bi و Cs از MA کمتر است به همین دلیل با افزودن In به ساختار در کنار Bi گاف نواری کاهش و با افزودن MA به ساختار در کنار Cs گاف نواری افزایش می یابد و همچنین این تغییر گاف به دلیل الکترونگاتیوی بیشتر In نسبت Bi هم رخ می دهد چون تراز انرژی یک عنصر رابطه معکوس با الکترونگاتیوی دارد در نتیجه در نوار رسانش تراز انرژی به سمت پایین جا به جا می شوند و باعث کاهش گاف نواری می شود [۵۸].

برای اینکه سهم هریک از اربیتالهای اتم در نمودار چگالی حالت ها مشخص شود از چگالی حالت های جزئی استفاده می کنیم. چگالی حالت های جزئی برای ساختارهای خالص و ترکیبی محاسبه و در شکل های (۳-۶) تا شکل (۳-۱۱) نشان داده شده اند.

در چگالی حالت های کلی و جزئی اربیتال های اتم شرکت کننده در نزدیکی تراز فرمی نقش مهمی در رسانندگی الکتریکی ساختار دارند و در این محدوده نقش عمده ای در چگالی حالت های کل ترکیب ایفا می کند. اربیتال های اتم هایی که سهم ناچیزی دارند بیشتر مغزه هستند و در رسانش شرکت نمی کنند. قله ها در این نمودارها نشان دهنده تعداد حالات بیشتر در نوار انرژی برای اشغال شدن و چگالی حالت صفر نیز به این معناست که هیچ حالتی برای اشغال نیست. باتوجه به نمودارهای چگالی حالت جزئی ساختارهای خالص و ادامه ساختارهای آلایش یافته بیشترین سهم در نوار رسانش برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ مربوط به اربیتال 5p اتم I و 6p اتم Bi و بیشترین سهم برای نوار ظرفیت مربوط I-5p است و به همین ترتیب بیشترین سهم در نوار رسانش برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ مربوط Bi-5p و نوار ظرفیت Br-4p است در دیگر ساختارها بیشترین سهم در نوار رسانش و ظرفیت مشابه ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ است. همینطور بیشترین سهم در نوار رسانش برای ساختار آلاییده با ایندیوم $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ در نوار رسانش مربوط به Bi-6p برای هر دو غلظت ۰/۵ و In-5s برای غلظت ۱ و In-5p برای غلظت ۰/۵ و بیشترین سهم در نوار ظرفیت

متعلق به اربیتال 5p اتم I است . در آرایش In در ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Br}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ بیشترین سهم

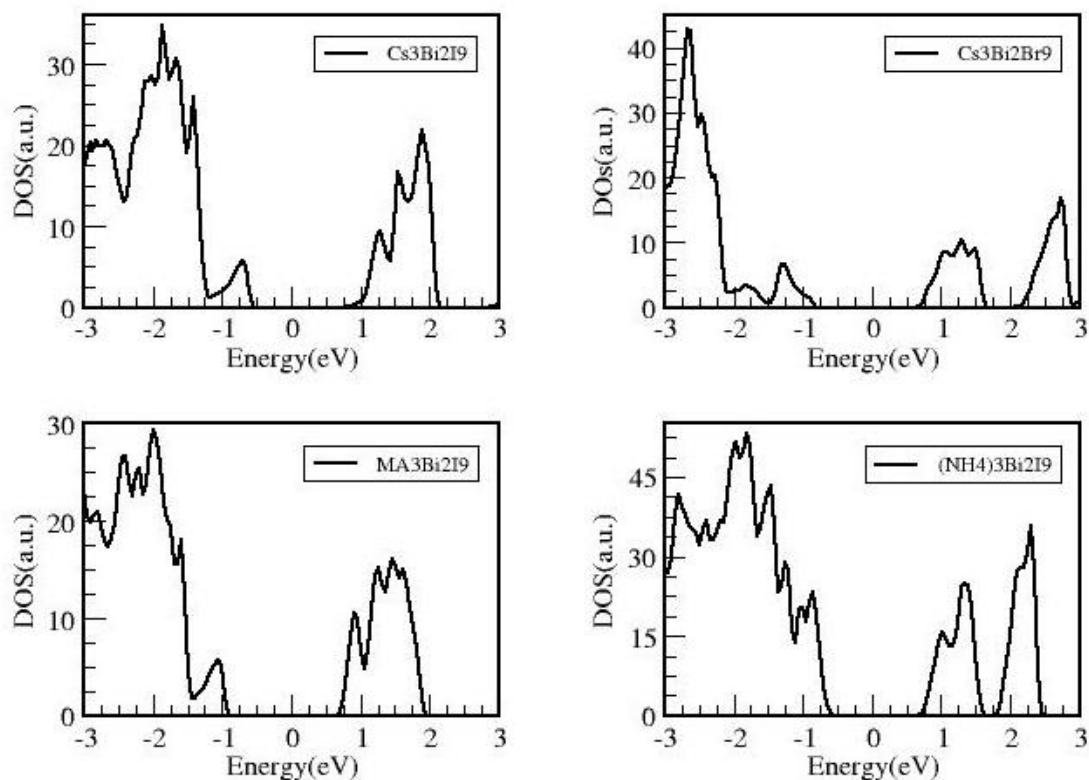
در نوار رسانش و ظرفیت به ترتیب مربوط به In-5s , Bi-6p و I-5p , Br-4p می شود.

در ساختار $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ که آرایش در دو سایت A,B صورت گرفته است با افزودن ناخالصی MA

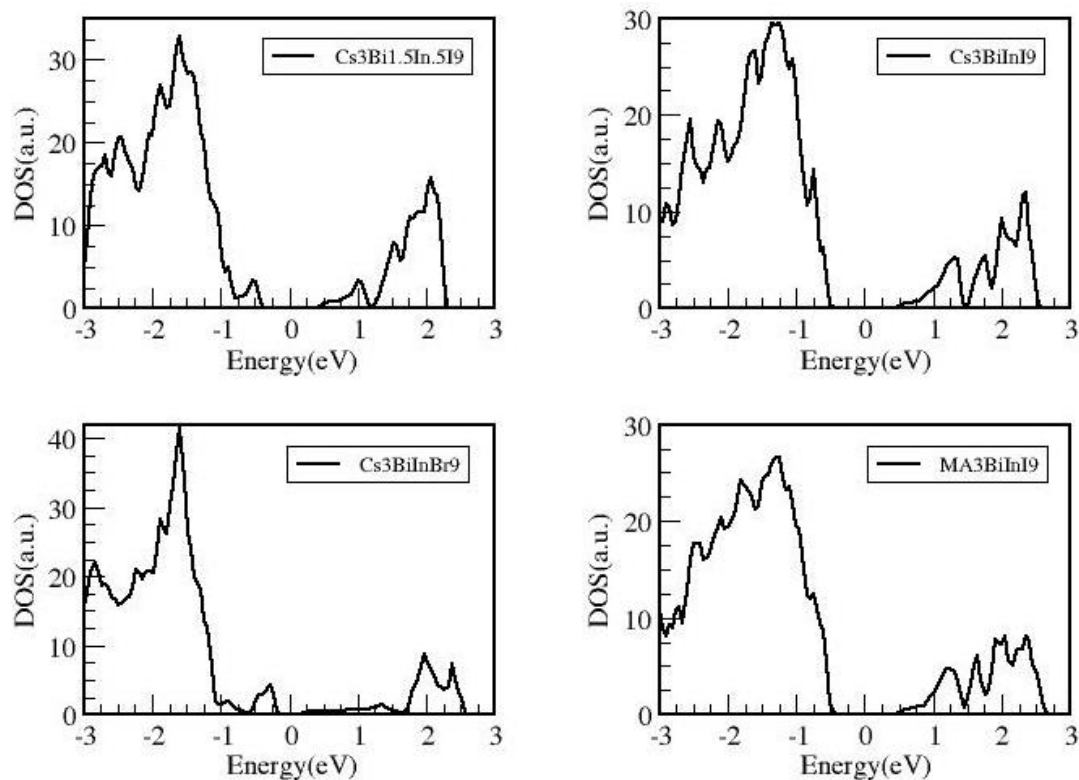
به سایت A در غلظت $x=1,2$ گاف نواری افزایش می یابد این در حالی است که با آرایش In در سایت B

در ترکیب سبب کاهش گاف نواری می شود. بیشترین سهم در نوار رسانش و ظرفیت در ترکیب Cs_3 -

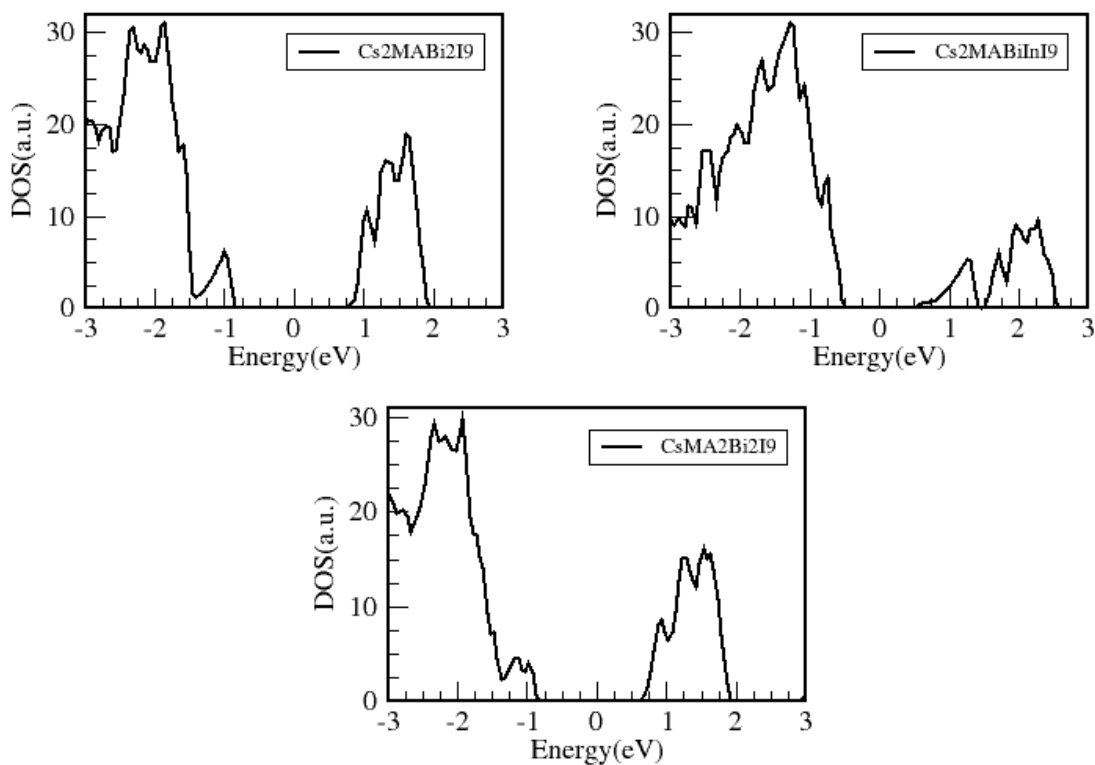
$\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ نیز به ترتیب مربوط به In-5s , Bi-6p و I-5p می شود. دلیل در ۲ پاراگراف قبلی ذکر شد



شکل ۳-۳: چگالی حالت کلی ساختارهای خالص سلول خورشیدی $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$

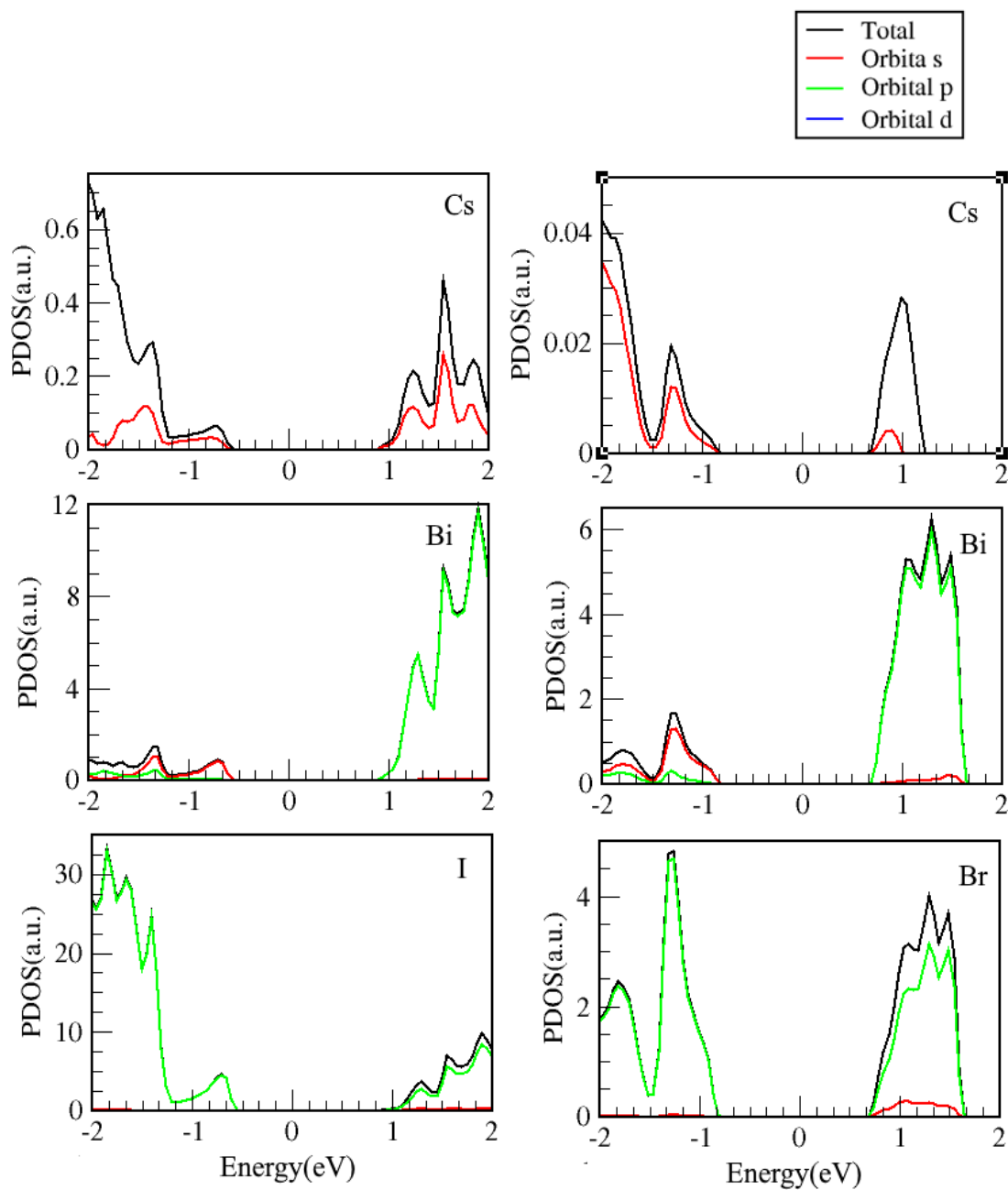


شکل ۳-۴: چگالی حالت کلی ترکیب های $A_3Bi_{2-x}In_xX_9$ ($A=Cs, MA, X=I, Br, x=0.5, 1$)

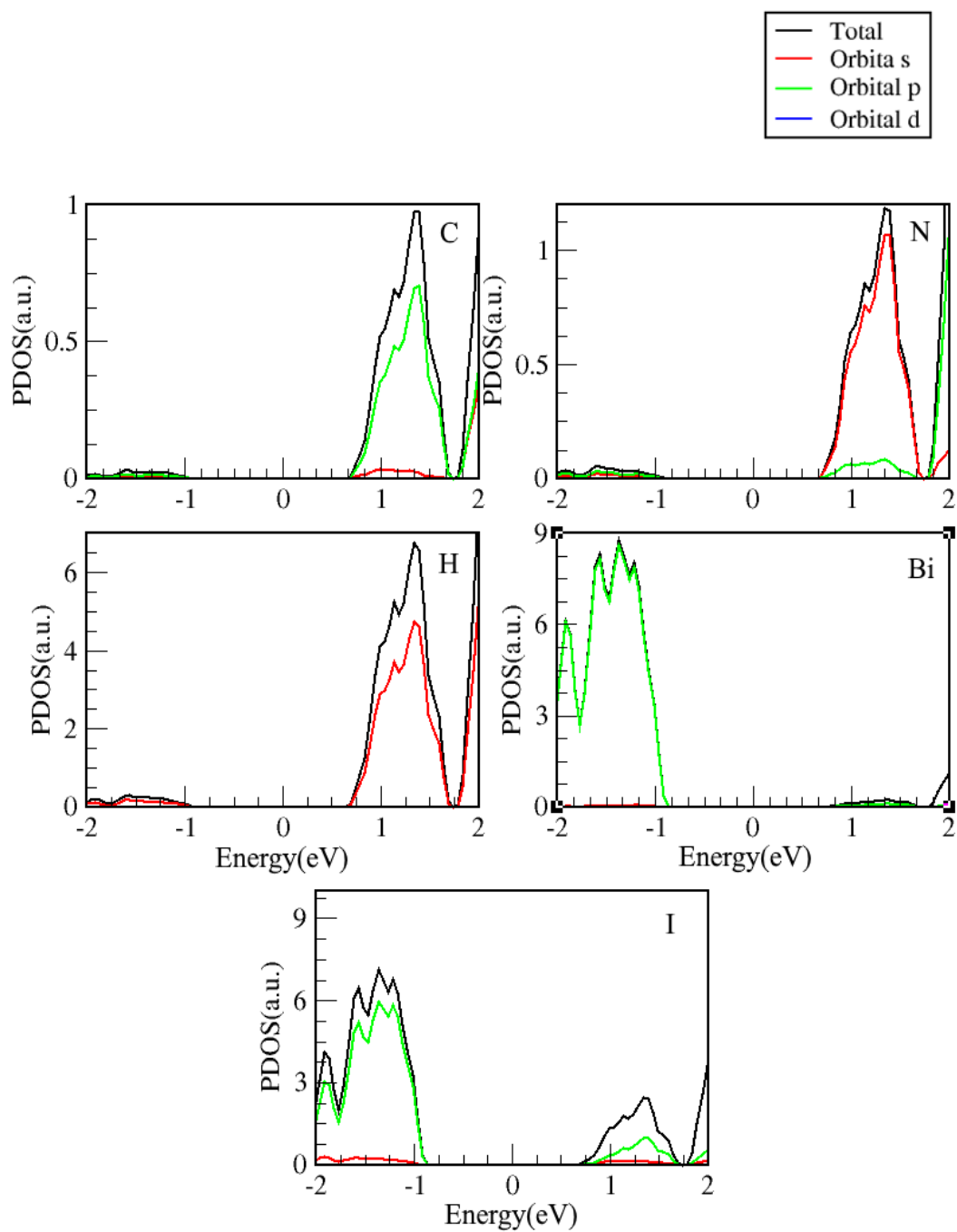


شکل ۳-۵: چگالی حالت های کلی ساختارهای ترکیب های $Cs_{3-x}MA_xBi_{2-y}In_yI_9$ ($x=1, 2, y=0, 1$)

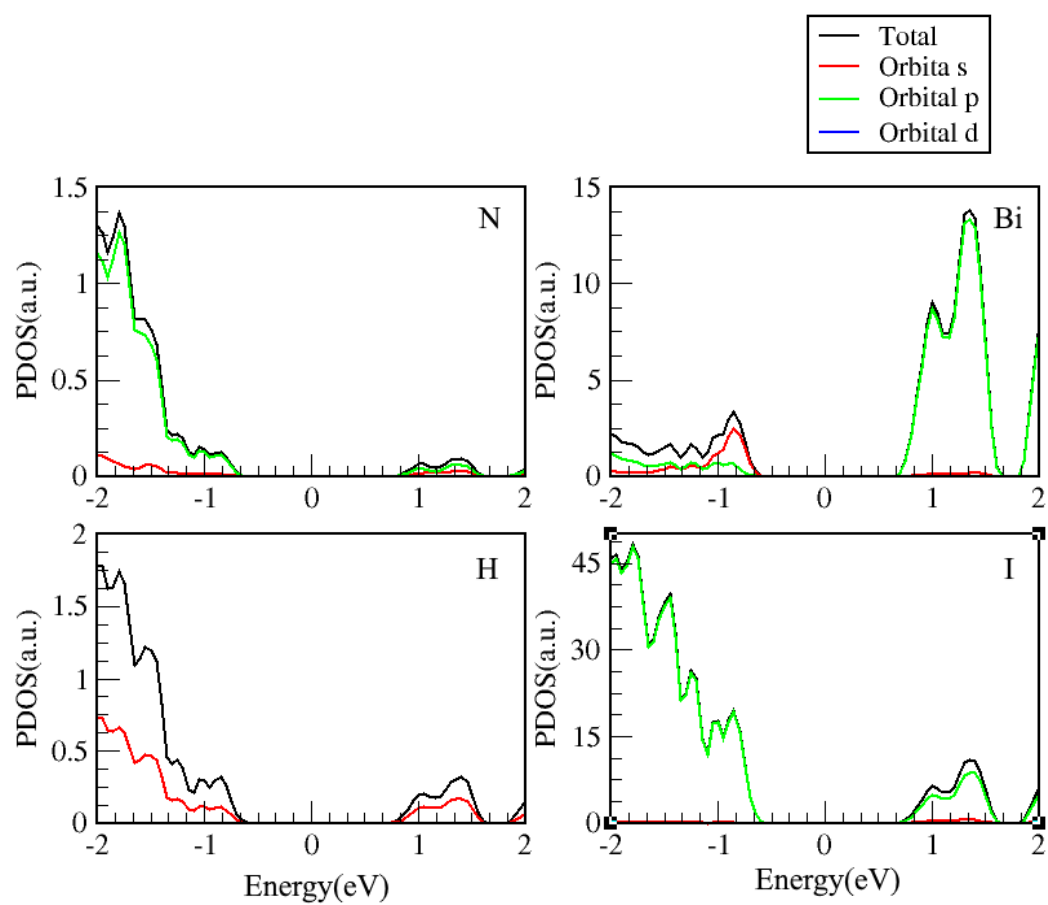
با بررسی این نتایج مشاهده می شود که تراکم حالات در نزدیکی انرژی فرمی برای ساختارهای متشکل از In نسبت به ساختارهای دیگر بیشتر است و باعث کاهش گاف نواری می شوند که این به دلیل حضور In و شرکت اربیتال های s,p های ایندیوم در نوار رسانش است .



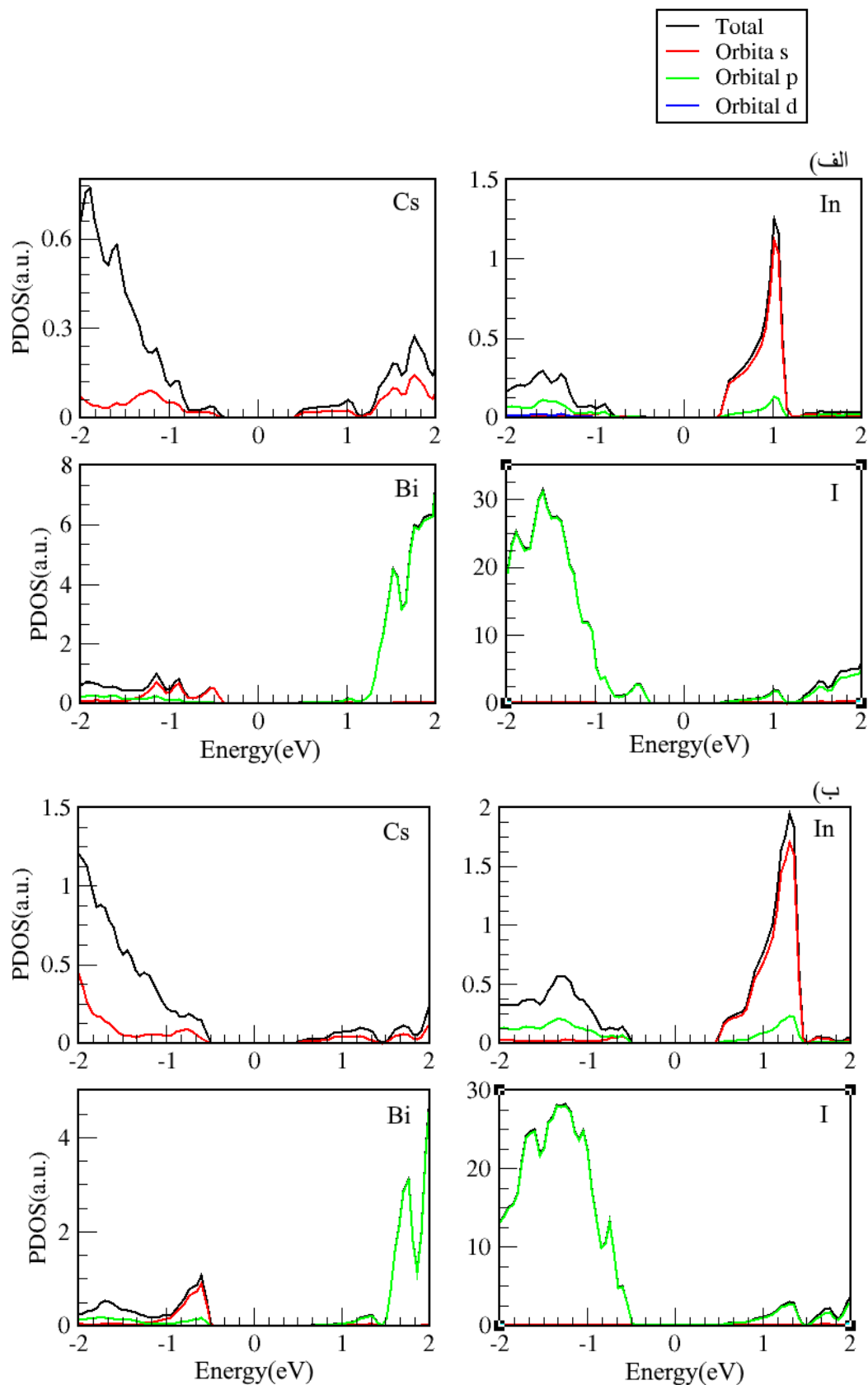
شکل ۳-۶: چگالی حالت‌های جزئی ساختارهای $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$



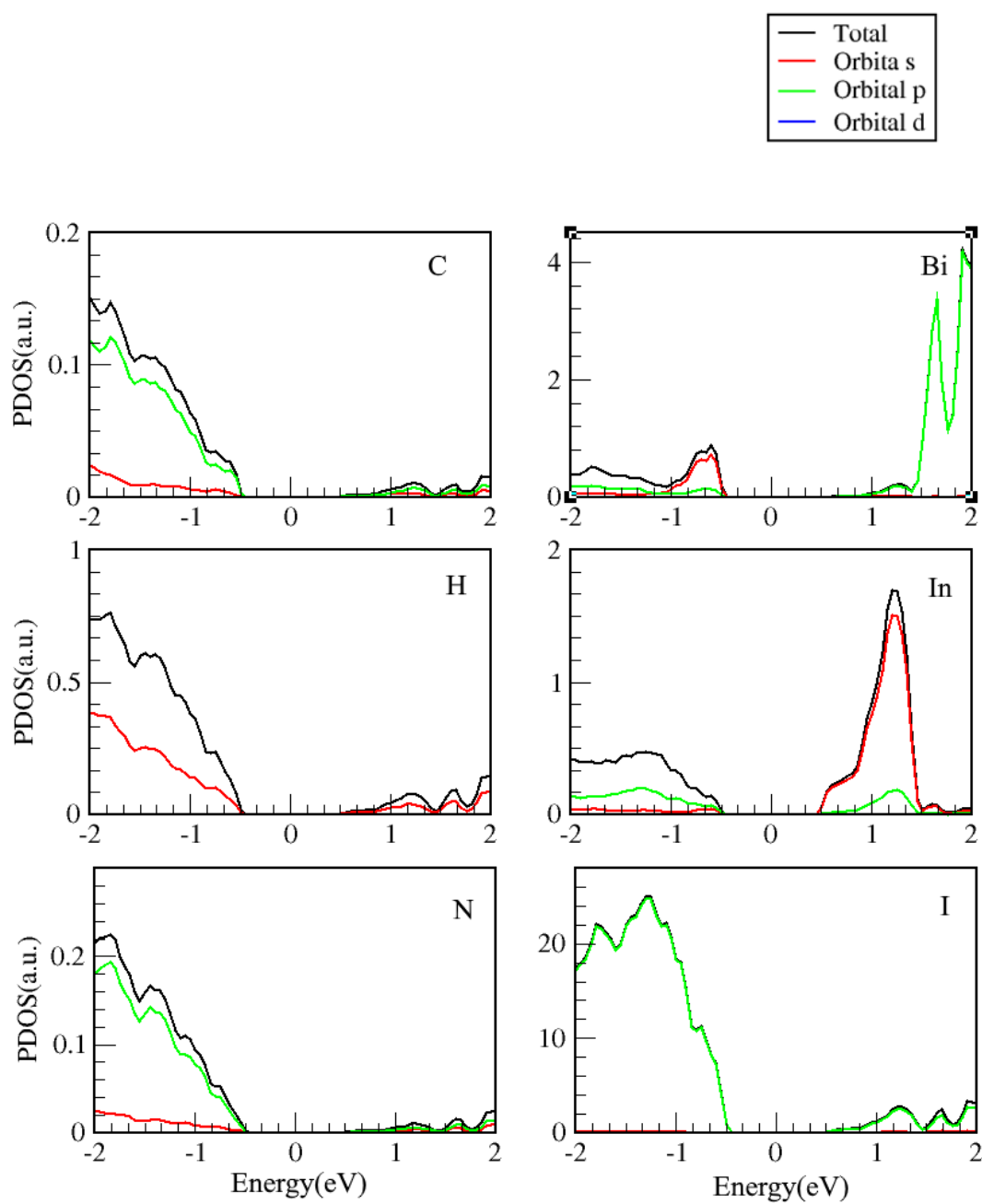
شکل ۳-۷: چگالی حالت‌های جزئی ساختارهای $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$



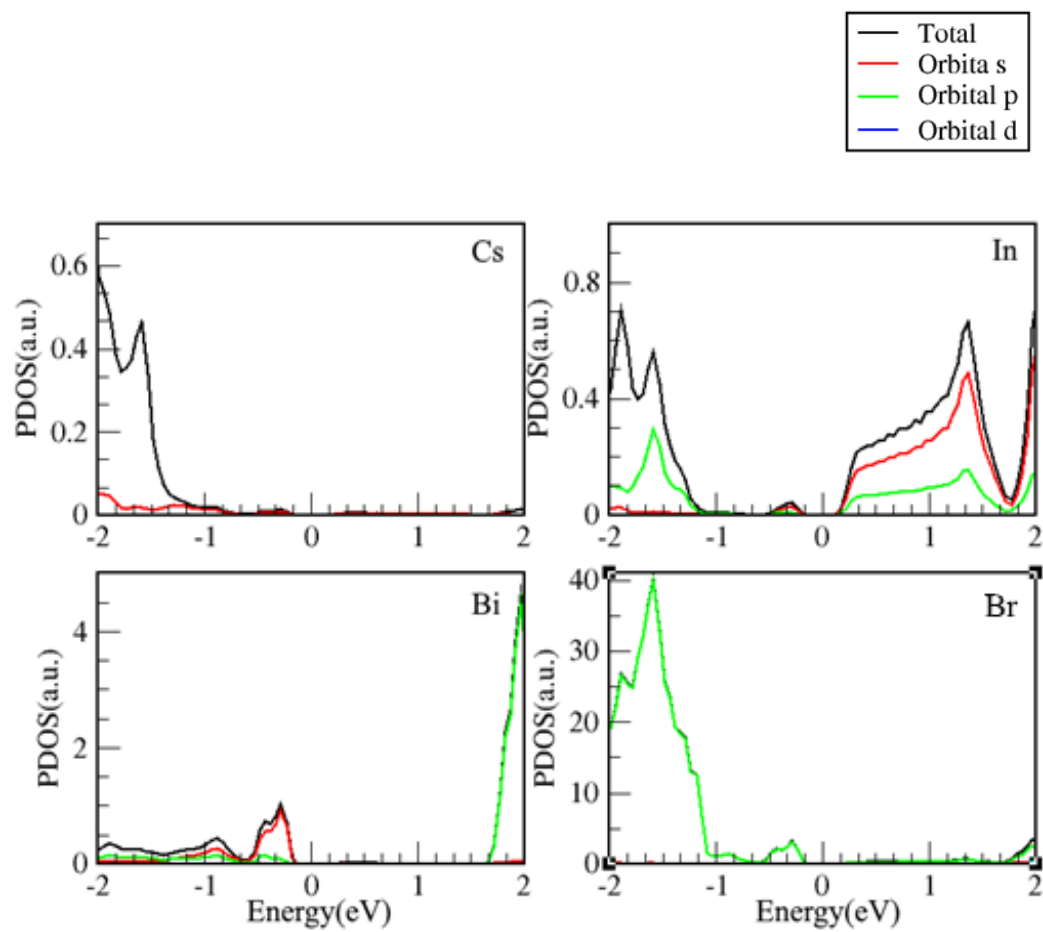
شکل ۳-۸: چگالی حالت‌های جزئی ساختار $(\text{NH})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$



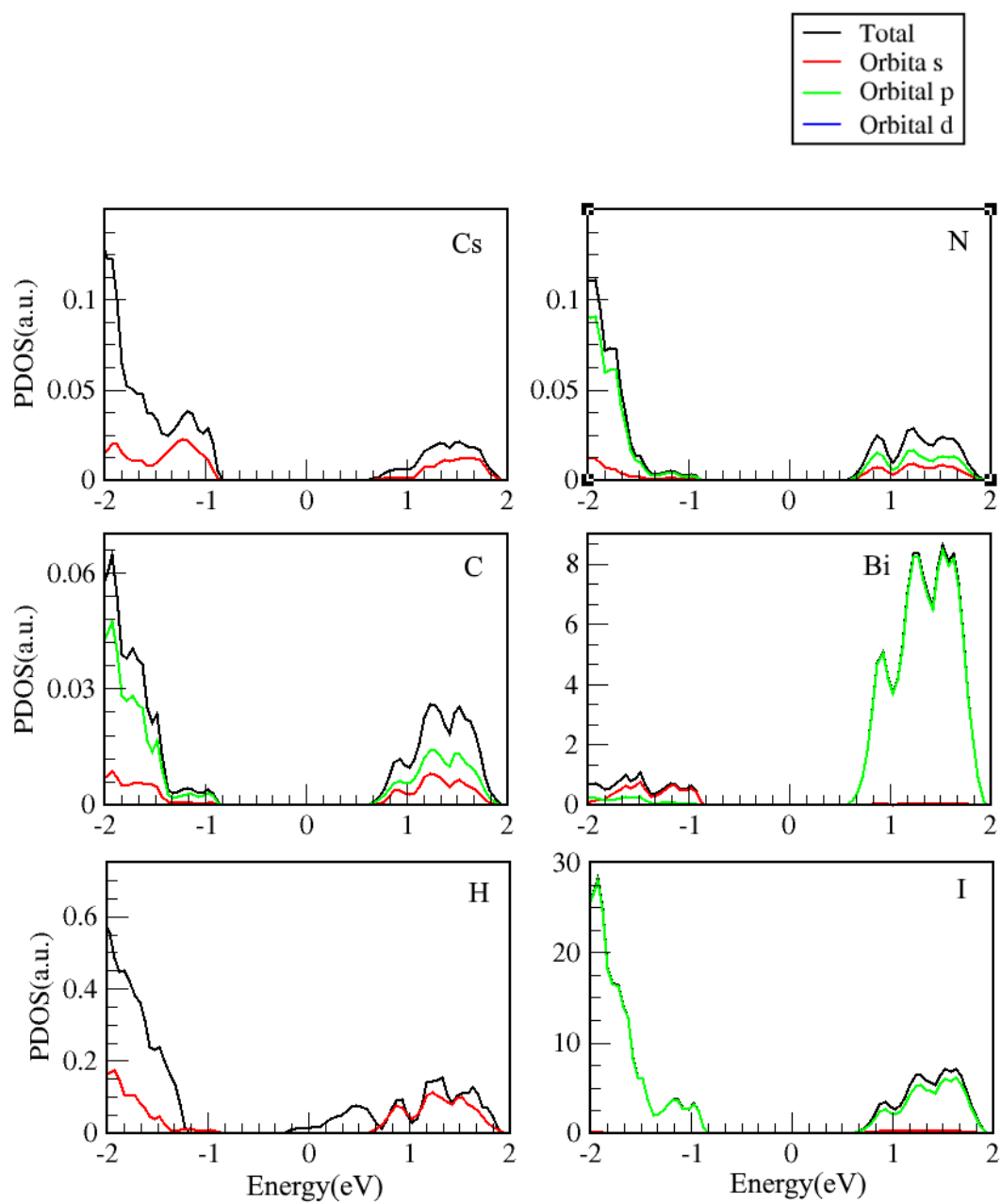
شکل ۳-۹: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب های $\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$



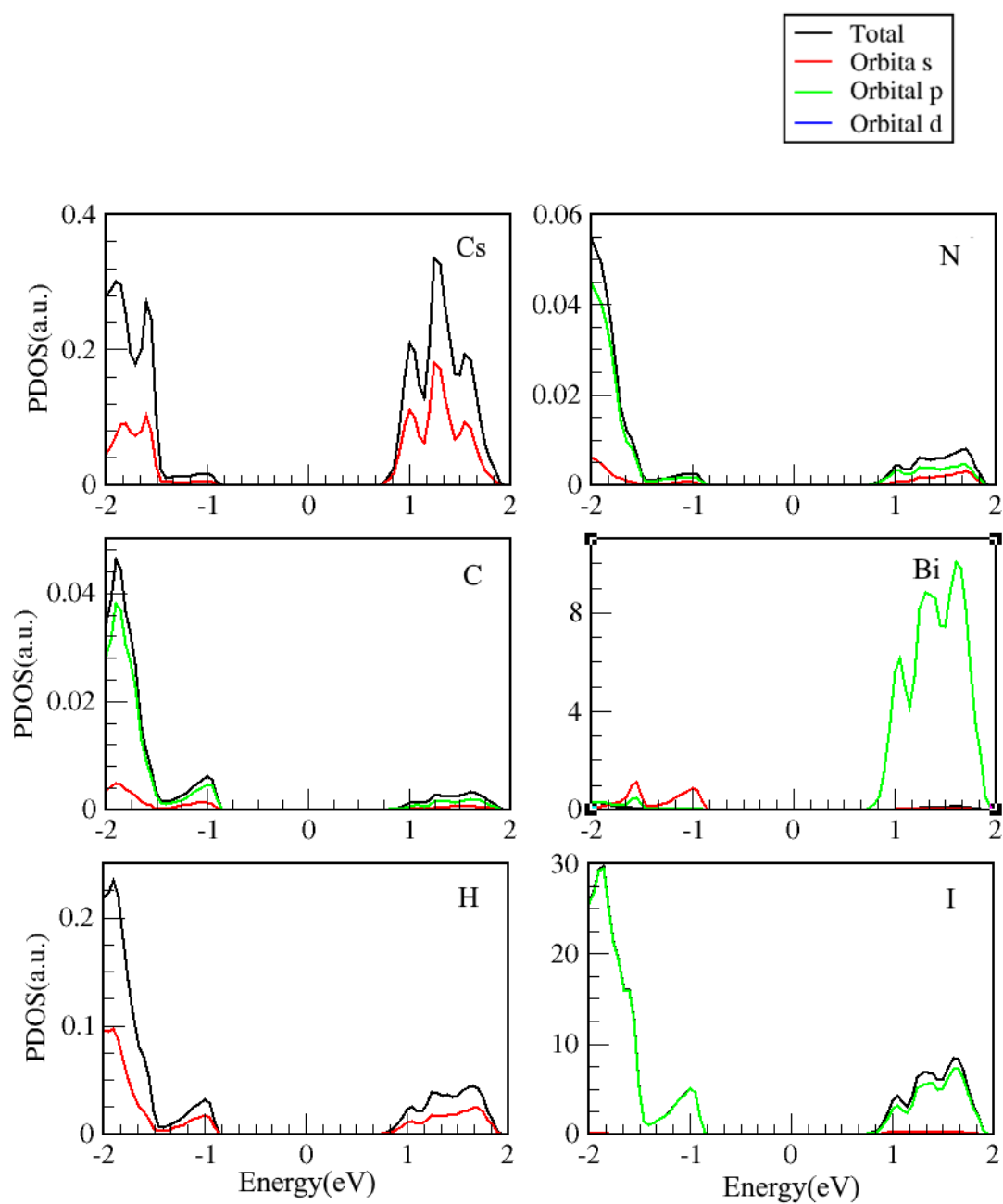
شکل ۳-۱۰: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب MA₃BiInI₉



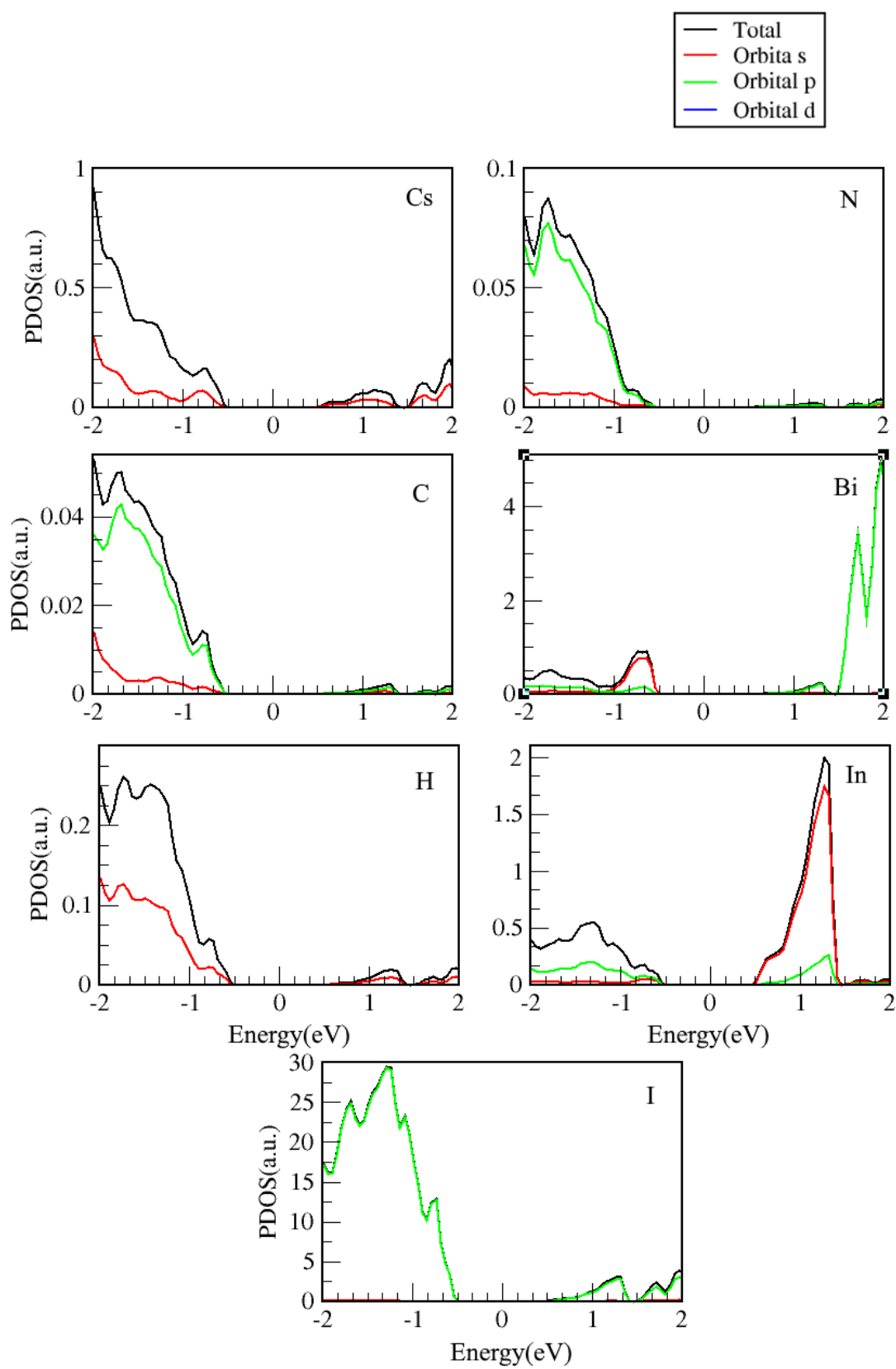
شکل ۳-۱۱: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$



شکل ۳-۱۲: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب $\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$



شکل ۳-۱۳: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب $\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$



شکل ۳-۱۴: چگالی حالت‌های جزئی ترکیب $\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$

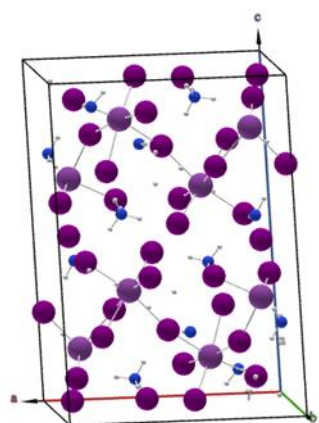
۳-۳ ثابت شبکه

ثابت شبکه از پارامترهای مهم محاسبات نظری می باشد. ثابت های شبکه اولیه همان ثابت های شبکه تجربی می باشند که با محاسبات انجام شده بهینه می شوند. بهینه شدن ثابت های شبکه باعث می شود که شبکه در حالت بیشترین پایداری و کمترین انرژی قرار گیرد.

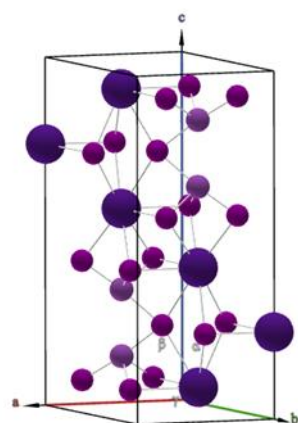
مقدار ثابت شبکه با مقدار گاف نواری رابطه معکوس دارد به این صورت که با افزایش ثابت شبکه گاف نواری کاهش می یابد. کمترین انرژی که باید به الکترون های ظرفیت در نوار ظرفیت داده شود تا آزادانه در ماده حرکت کنند و به الکترون های رسانا تبدیل شوند گاف انرژی است بنابراین با افزایش ثابت شبکه فاصله بین اتمی الکترون های ظرفیت بیشتر شده و انرژی کمتری نیاز دارند تا در رسانش شرکت کنند که نتیجه ی آن کاهش گاف نواری است. عمدتاً طول پیوند بزرگتر نشان دهنده این است که الکترون ها به اتم به شکل قوی متصل نیستند. بنابراین انرژی کمتری برای جدایی نیاز هست که منجر به کاهش شکاف انرژی می شود. در جدول (۳-۲) مقادیر ثابت های شبکه اولیه و ثابت های شبکه بهینه شده برای انواع ساختارهای مورد مطالعه در این پایان نامه نشان داده شده است. با مقایسه نتایج ثابت شبکه در جدول (۲-۲) (۳) با گاف های نواری محاسبه شده در جدول (۲-۱) رابطه معکوس بین گاف و ثابت شبکه مشهود می باشد. شکل (۳-۱۲) سلول اولیه ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ را نشان می دهد.

جدول ۳-۲ : ثابت های شبکه و زوایای ساختارهای مورد مطالعه قبل و بعد از واهلش

ثابت های شبکه و زوایای اولیه ساختارها	a	b	c	α	β	γ
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	16.336	16.336	41.428	90.000	90.000	120.000
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	15.468	15.468	38.273	89.286	90.713	119.833
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	16.336	16.336	41.428	90.000	90.000	120.000
$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	27.607	15.423	39.418	90.000	86.614	90.000
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{.5}\text{I}_9$	16.336	16.336	41.428	90.00	90.000	120.000
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	16.336	16.336	41.428	90.000	90.000	120.000
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	15.468	15.468	38.273	89.286	90.713	119.833
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	16.336	16.336	41.428	90.00	90.000	120.000
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	15.336	16.336	41.428	90.000	90.000	120.000
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	16.336	16.336	41.428	90.00	90.000	120.000
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	16.336	16.336	41.428	90.00	90.000	120.000
ثابت های شبکه و زوایای نهایی ساختارها	a	b	c	α	β	γ
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	16.219	16.219	41.074	90.000	90.000	120.014
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	15.063	15.063	37.819	89.831	90.168	119.865
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	15.702	15.785	41.773	86.550	91.992	119.838
$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	27.076	15.084	39.029	89.996	86.522	90.002
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{.5}\text{I}_9$	16.114	16.114	40.911	90.017	89.982	120.088
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	16.083	16.083	40.700	89.855	90.144	120.117
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	14.879	14.858	37.064	89.856	89.966	119.931
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	15.660	15.797	41.304	88.253	88.770	120.105
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	15.846	16.091	41.430	88.207	92.890	120.127
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	15.939	16.011	41.049	88.289	90.382	120.523
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	15.939	16.011	41.049	88.289	90.382	120.523



ب



الف

شکل ۳-۱۵: سلول اولیه الف) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ب) $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

فصل ۴

نتیج: بررسی خواص پستی سلول های خورشیدی پروسکایتی $A_3B_2X_9$

۴-۱ خواص اپتیکی

در میان سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دلیل ویژگی‌های اپتیکی برجسته‌ای که دارند در صنعت فتوولتایی نقش مهمی ایفا می‌کنند. در این فصل به بررسی خواص اپتیکی سلول خورشیدی پروسکایتی با ساختار $A_3B_2X_9$ ($A = \text{Cs/MA/NH}_4$, $B = \text{Bi/In}$, $X = \text{I/Br}$) و در ادامه آرایش In در سایت B و $\text{MA}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ در سایت A می‌پردازیم.

خواص اپتیکی جامدات، یک ابزار مهم برای بررسی ساختار نواری، ناخالصی‌ها، برانگیختگی‌ها، ناکاملی‌های موضعی، ارتعاشات شبکه و برانگیختگی‌های مغناطیسی هستند. بعضی خواصی که قابل مشاهده هستند مانند بازتاب، عبور، جذب و پراکندگی نور در آزمایش‌ها اندازه‌گیری می‌شوند که از این اندازه‌گیری تابع دی‌الکتریک و رسانندگی اپتیکی را می‌توان بدست آورد. تابع دی‌الکتریک مختلط و رسانندگی مختلط مستقیماً به ساختار نواری انرژی در جامد مربوط می‌شوند [۵۸]. منشا ویژگی‌های اپتیکی در مواد، انتقال‌های بین نواری از حالت‌های اشغال شده به حالت‌های اشغال نشده در ساختار نواری است. برای پی بردن به اهمیت بررسی خواص اپتیکی مواد، به بعضی از کاربردهای مربوط به خواص اپتیکی، که عملاً مورد استفاده قرار می‌گیرند، اشاره می‌کنیم. به عنوان مثال: تابع دی‌الکتریک در دیودهای نورگسیل، جذب اپتیکی در لیزرها، گاف اپتیکی در سلول‌های خورشیدی، انرژی بستگی اکسیتون در آشکارسازها، طیف نورگسیل در مانیتورهای کامپیوتر، پراکندگی رامان در لامپ‌ها، پراکندگی کامپتون در دی‌وی‌ها و ... به کار می‌رود [۵۹]. عملکرد الکتریکی ماده را می‌توان با استفاده از خصوصیات اپتیکی آن ماده بدست آورد، به عنوان مثال ثابت‌های اپتیکی مانند ضریب‌های شکست و خاموشی برای توصیف انتشار و پراکندگی امواج الکترومغناطیسی در ماده مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای بدست آوردن ثابت‌های اپتیکی روابط کرامز-کرونیک است که نقش مهمی در خصوصیات اپتیکی دارند. این روش توسط کرامر در سال ۱۹۲۹ ارائه شد و در سال ۱۹۳۱ توسط کرونیک به اثبات رسید. با استفاده از روش کرامز-کرونیک می‌توان توابع اپتیکی که به صورت تابعی از فرکانس هستند مانند بازتاب، عبور، جذب و ... را محاسبه کرد،

این روش به ما این امکان را می‌دهد که ثابت‌های اپتیکی را در هر فرکانسی از بازه صفر تا مقادیرهای زیاد و به طور نظری تا بی نهایت بدست آوریم [۶۰-۶۱].

با استفاده از روابط کرامرز کرونیکی می‌توان قسمت حقیقی پاسخ یک سیستم کنش پذیرخطی را مشخص کرد، به این شرط که قسمت موهومی این پاسخ در تمامی فرکانس‌ها مشخص باشد و بالعکس. پاسخ هر سیستم کنش پذیرخطی را می‌توان به صورت برهم نهی پاسخ‌های مجموعه‌ای از نوسانگرهای میرا نشان داد. بر اثر اعمال نیروی خارجی، پاسخ سیستم به تحریک خارجی، با تابع پاسخ $G(\omega)$ داده می‌شود [۶۲].

$$G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1-4)$$

که قسمت‌های حقیقی و موهومی از هم مستقل نیستند و تابع پاسخ $G(\omega)$ با رابطه‌های پراکندگی زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$(2-4)$$

$$\text{Re } G(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int \frac{\text{Im } G(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}$$

$$(3-4)$$

$$\text{Im } G(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int \frac{\text{Re } G(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}$$

از این روابط برای بررسی داده‌های اپتیکی ماده استفاده می‌شود [۶۳].

۱-۱-۴ تابع دی‌الکتریک

تابع دی‌الکتریک یک تابع مختلط است، تابع دی‌الکتریک پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی اعمال شده به آن می‌باشد که ویژگی‌های اپتیکی ماده را توصیف می‌کند. این تابع دارای دو سهم گذار درون‌نواری که مختص فلزات است و گذار بین‌نواری شامل گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش است که برای نیمرساناها رخ می‌دهد. تابع دی‌الکتریک $\epsilon(q, \omega)$ گاز الکترون که به فرکانس و بردار موج بستگی دارد. در حد $q=0$

برانگیختگی‌های جمعی دریای فرمی، یعنی پلاسمون‌های حجمی و سطحی و همچنین در حد $\omega=0$ استتار الکترواستاتیکی برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون، الکترون-شبکه، الکترون-ناخالصی را توصیف می‌کند. خواص اپتیکی جامدات در واقع پاسخ سیستم الکترونی ماده به یک اغتشاش حاصل از تابش الکترومغناطیسی وابسته به زمان است. محاسبات این خواص سبب محاسبه تابع پاسخ می‌شود که تانسور دی‌الکتریک مختلط می‌باشد [۶۴]. تابع دی‌الکتریک دارای دو بخش حقیقی $\varepsilon_1(\omega)$ و موهومی $\varepsilon_2(\omega)$ است که بخش موهومی از عناصر ماتریسی تکانه مرتبط با حالت‌های الکترونی اشغال شده و اشغال نشده قابل محاسبه است و بخش حقیقی نیز از تبدیل کرامرز-کرونیک بدست می‌آید. بخش موهومی به ساختار نواری بسیار وابسته است، با مقایسه موقعیت قله‌ها با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و رسانش می‌توانیم هر قله در نمودار $\varepsilon_2(\omega)$ را با یک گذار بین‌نواری از ساختار نواری توصیف کنیم. بردار موج q را معمولاً در ناحیه‌های طیف فروسرخ، مرئی و فرابنفش می‌توان صفر در نظر گرفت. در نتیجه با قسمت‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک سروکار داریم. تابع دی‌الکتریک مختلط به صورت زیر تعریف می‌شود [۶۵]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (۴-۴)$$

معادلات بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک که بیانگر پراکندگی فوتون تابشی از ماده است و بخش موهومی تابع دی‌الکتریک که به انرژی جذب شده توسط ساختار بستگی دارد به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad (۵-۴)$$

که در آن M ماتریس دوقطبی بوده و i و j بیانگر حالت‌های اولیه و نهایی می‌باشند E_i انرژی الکترون در حالت اولیه و f_i تابع توزیع فرمی برای حالت اولیه است. سهم بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ به صورت زیر است که از روابط کرامرز-کرونیک بدست می‌آید.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (۶-۴)$$

۴-۱-۲ محاسبه ثابت‌های اپتیکی با استفاده از تابع دی‌الکتریک

با داشتن بخش موهومی تابع دی‌الکتریک به کمک روابط کرامرز-کرونیک، ثابت‌های اپتیکی دیگر را می‌توان بدست آورد. با استفاده از بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مختلط ضریب شکست و ضریب خاموشی را می‌توان محاسبه کرد [۶۶].

ضریب شکست $n(\omega)$ نشان‌دهنده میزان انتشار و ضریب خاموشی $k(\omega)$ پاشندگی امواج است که به صورت زیر تعریف می‌شود :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}} \right) \quad (۷-۴)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega) - \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}} \right) \quad (۸-۴)$$

ضریب بازتابندگی اندازه‌گیری ضریب نور تحت تابش عمودی بر روی بلور است و یک تابع مختلط است که به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابیده به میدان الکتریکی فرودی تعریف می‌شود. ضریب شکست و ضریب خاموشی دو بخش موهومی و حقیقی ضریب شکست مختلط است که با ضریب شکست میزان انتشار و با ضریب خاموشی میزان پاشندگی امواج می‌توان مشخص کرد و ضریب شکست $n(\omega)$ و ضریب خاموشی $k(\omega)$ به شکل زیر به بازتاب نور مربوط می‌شوند. [۶۷]:

$$R(\omega) = \frac{(1-n(\omega))^2 + k^2(\omega)}{(1+n(\omega))^2 + k^2(\omega)} \quad (۹-۴)$$

تعداد فوتون‌های جذب شده در واحد طول ضریب جذب یک ماده را مشخص می‌کند و در اثر جذب فوتون، الکترون از نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش می‌رود. جذب فوتونی که به وسیله الکترون‌ها انجام شده را جذب نواری گویند. ضریب جذب کسر انرژی از دست‌رفته در اثر عبور نور از ماده است و ضریب جذب محیط جاذب از رابطه زیر بدست می‌آید :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{cn(\omega)} \quad (۱۰-۴)$$

رسانندگی اپتیکی یک گذار بین‌نواری است که فوتون الکترون را از حالت‌های اشغال شده به حالت‌های اشغال نشده برانگیخته می‌کند که به جذب فوتون توسط الکترون‌ها جذب نواری می‌گویند که رسانندگی اپتیکی با رابطه زیر مشخص می‌شود [۶۸]:

$$\sigma(\omega) = i \frac{\omega}{4\pi} (1 - \epsilon_2(\omega)) \quad (۱۱-۴)$$

۲-۴ بررسی خواص اپتیکی ساختارهای $A_3Bi_2X_9$

۱-۲-۴ تابع دی‌الکتریک

برای بررسی خواص اپتیکی ابتدا به قسمت موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک که در راستای x, z محاسبه شده می‌پردازیم. تابع دی‌الکتریک برای توصیف پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی استفاده می‌شود که به ساختار نواری ماده وابسته است و با استفاده از آن می‌توان ثابت‌های اپتیکی دیگر را نیز بدست آورد. نتیجه‌ی محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برای همه ساختارهای $Cs_3Bi_2I_9$, $MA_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2Br_9$, $(NH_4)_3Bi_2I_9$ در راستای x و z ناهمسانگرد بوده و ویژگی‌های اپتیکی متفاوتی را در دو راستا دارند. با توجه به نمودار $\epsilon_1(\omega)$ بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر نشان دهنده ثابت دی‌الکتریک استاتیکی است که مقدار آن در جدول (۱-۴) برای ساختارهای گفته شده آمده است و فرکانسی که بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک به ازای آن منفی می‌شود را فرکانس پلاسما می‌گویند و انرژی در فرکانس پلاسما از رابطه $E = \hbar\omega_p$ بدست می‌آید که در اینجا انرژی پلاسمونی که انرژی مربوط به فرکانس پلاسما است در جداول آمده است که در این از بسامد امواجی که روی محیط فرود می‌آیند منتشر نمی‌شوند بلکه کاملاً بازتاب می‌نمایند بنابراین ضریب بازتاب بزرگ است و ماده رفتاری فلزی از خود بروز می‌دهد که مقادیر انرژی مرتبط با آن با توجه به نمودار $\epsilon_1(\omega)$ در جدول (۱-۴) آورده شده است. با بررسی بخش موهومی تابع دی‌الکتریک شاهد قله‌هایی در نمودار $\epsilon_2(\omega)$

هستیم که گذارهای اپتیکی مجاز بین حالت‌های اشغال شده در نوار ظرفیت و حالت‌های اشغال نشده در نوار رسانش را نشان می‌دهد، آستانه‌ای قبل از اولین قله در این نمودار وجود دارد که بیانگر لبه جذب یا گاف اپتیکی است. مقایسه قله‌ها در طیف موهومی تابع دی‌الکتریک با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و رسانش در ساختار نواری یا تابع چگالی حالت‌ها، هر قله در نمودار $\epsilon_2(\omega)$ یک گذار بین‌نواری در ساختار نواری و انتقال الکترون‌ها از زیر تراز فرمی در نوار ظرفیت به قله بالای تراز فرمی در نوار رسانش را توصیف می‌کند.

جدول ۴-۱: انرژی پلاسمونی و ثابت دی‌الکتریک استاتیک ساختار $A_3Bi_2X_9$

ثابت دی‌الکتریک استاتیک (ϵ_0)			انرژی پلاسمونی (eV)	
راستا ساختار	X	Z	X	Z
$Cs_3Bi_2I_9$	4.77	4.59	3.67	3.89
$MA_3Bi_2I_9$	5.4	5.34	3.73	3.78
$Cs_3Bi_2Br_9$	4.7	4.82	5.07	2.81
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	6.86	7.08	3.19	3.24

جدول ۴-۲: گذارهای اپتیکی ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

راستای x				
ساختار	گاف اپتیکی	قله اول E_1	قله دوم E_2	قله سوم E_3
$Cs_3Bi_2I_9$	1.73 eV	1.99 eV	2.29 eV	2.51 eV
$MA_3Bi_2I_9$	1.76 eV	2.01 eV	2.28 eV	2.52 eV
$Cs_3Bi_2Br_9$	1.82 eV	1.91 eV	2.02 eV	2.22 eV
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	1.46 eV	1.75 eV	1.86 eV	1.90 eV
راستای z				
$Cs_3Bi_2I_9$	1.73 eV	1.95 eV	2.25 eV	2.47 eV
$MA_3Bi_2I_9$	1.76 eV	1.98 eV	2.19 eV	2.45 eV
$Cs_3Bi_2Br_9$	1.63 eV	1.90 eV	2.32 eV	2.41 eV
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	1.46 eV	1.65 eV	1.72 eV	1.85 eV

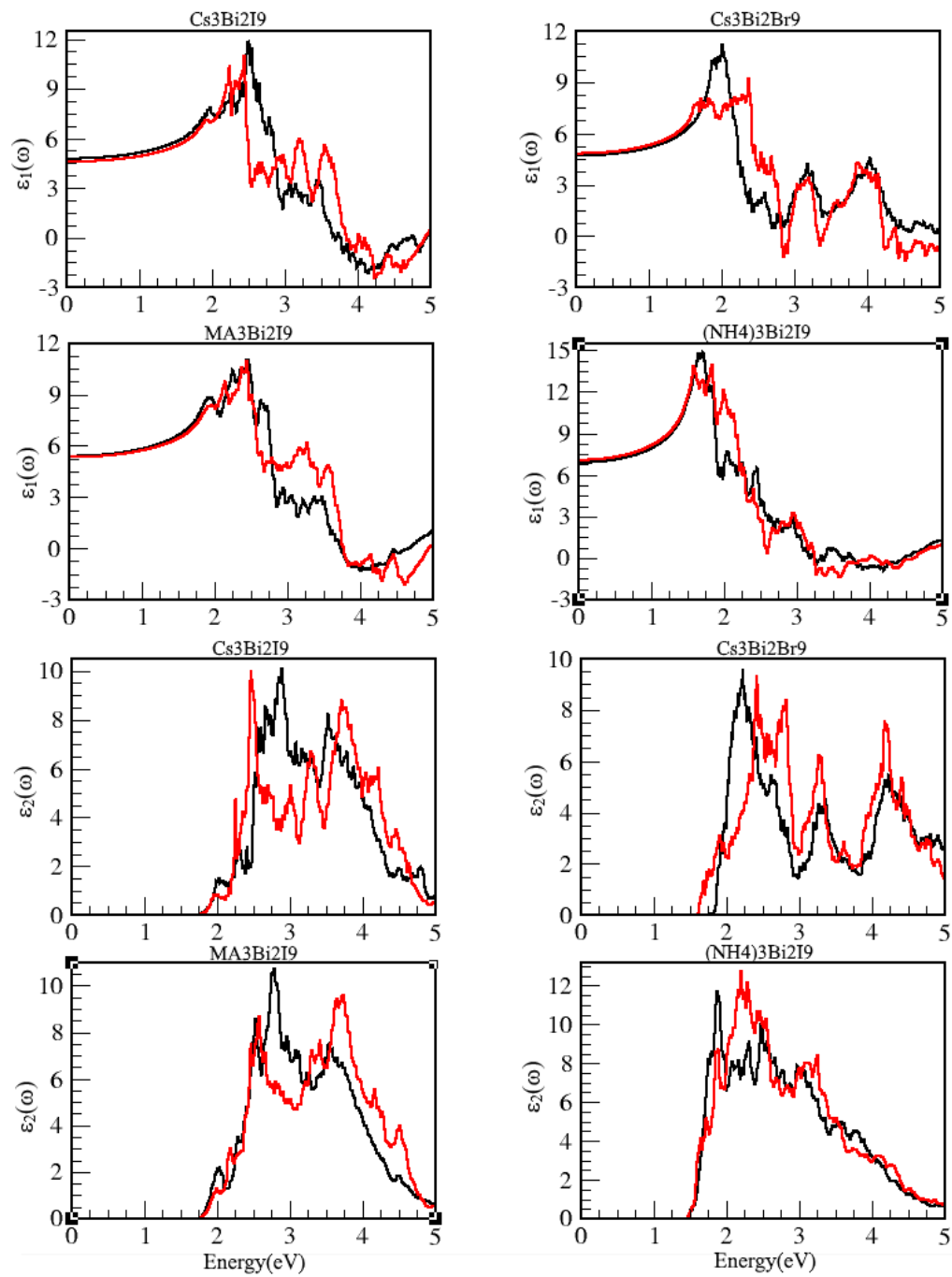
بخش موهومی تابع دی الکتریک به ساختار الکترونی بسیار وابسته است. در قسمت موهومی تابع دی الکتریک چندین قله وجود دارد. این قله‌ها بیانگر گذارهای اپتیکی مجاز بین نوارهای اشغال شده ظرفیت و حالت‌های خالی نوار رسانش‌اند. با مقایسه انرژی قله‌ها در بخش موهومی تابع دی الکتریک با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و رسانش در نمودار چگالی حالت‌ها، می‌توانیم هر قله در نمودار $\epsilon_2(\omega)$ را با یک گذار بین‌نواری الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش توصیف کنیم.

گاف اپتیکی که آستانه گذار اپتیکی مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش بدست می‌دهد و ۳ قله اول که با E_1 , E_2 و E_3 نشان داده شده‌اند که نمایانگر اولین، دومین و سومین گذار اپتیکی می‌باشند جدول (۴-۲) خلاصه شده است.

رسانندگی اپتیکی در ساختار $(NH_4)_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2Br_9$, $MA_3Bi_2I_9$, $Cs_3Bi_2I_9$ از انرژی به ترتیب حدود 1.46 eV , 1.65 eV , 1.72 eV و 1.73 eV شروع شده و با افزایش انرژی فوتون هدایت اپتیکی افزایش

پیدا کرده و در گستره انرژی بین ۲ تا ۳ الکترون ولت به بیشترین مقدار خود می‌رسد که مربوط به گذار اربیتالهای I-5p برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و Br-4p برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ و I-5p, Bi-6p برای ساختار $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ از نوار ظرفیت به Cs-6s, Bi-6p برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و Bi-6p و برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ و Bi-6p, C-2p, N-2s برای ساختار $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و H-1s, I-5p برای ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در نوار رسانش می باشد. دلیل شروع هدایت اپتیکی، $\sigma(\omega)$ از انرژی حدود 1.46eV ، 1.65eV ، 1.76eV و 1.73eV ، اندازه گاف انرژی می‌باشد. زیرا در گستره انرژیهای پائین‌تر از این انرژی فوتونهای فرودی کوچکتر از انرژی گاف است. بنابراین الکترونهای برانگیخته شده انرژی کافی را ندارند تا از گاف انرژی عبور کنند و به نوار هدایت منتقل، یا اصطلاحاً یک گذار بین نواری را انجام دهند و در نتیجه هدایت اپتیکی صفر بدست می‌آید.

در طیف چگالی حالتها در ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ، بیشینه نوار ظرفیت با اربیتالهای I-5p برای ساختار $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و Br-4p برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ و I-5p و 5p, Bi-6p برای ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و کمینه نوار رسانش با اربیتالهای Bi-6p, I-5p و Cs-6s برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و C-2p, H-1s, N-2s, Bi-6p برای ساختار $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و Cs-6s, Bi-6p, Br-6p برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ و N-2s, H-1s, Bi-6p برای ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ شکل گرفته است. بنابراین سهم حالتیهای I-5p در فرآیند انتقال بین نواری از همه بیشتر است. بنابراین اولین قله در قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در انرژی 2eV مربوط به گذار اربیتالهای I-5p از نوار ظرفیت به Cs-6s در نوار رسانش می باشد. لذا یک هیبریداسیون قوی بین اربیتالهای I-5p و Cs-6s موجود می باشد و همینطور برای ساختارهای $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ در انرژی حدود 2eV مربوط به گذار اربیتالهای I-5p و Br-4p از نوار ظرفیت به C-2p و Cs-6s و H-1s در نوار رسانش می باشد.



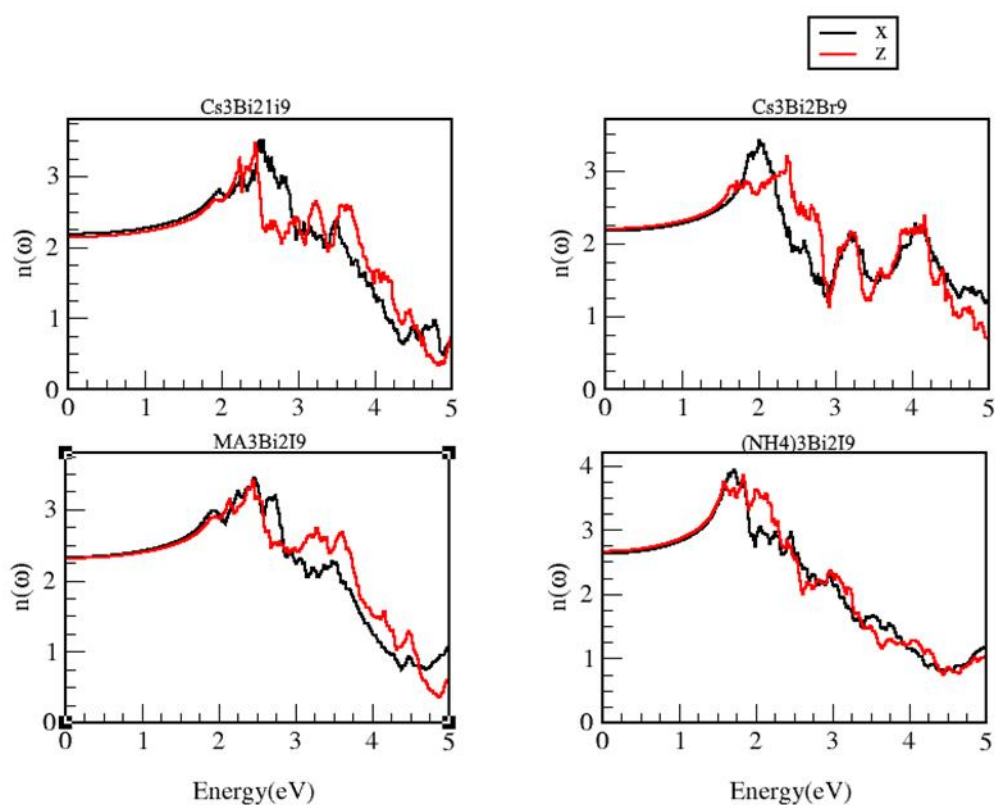
شکل ۴-۱: نمودارهای بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک ساختارهای ترکیب $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$

۴-۲-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

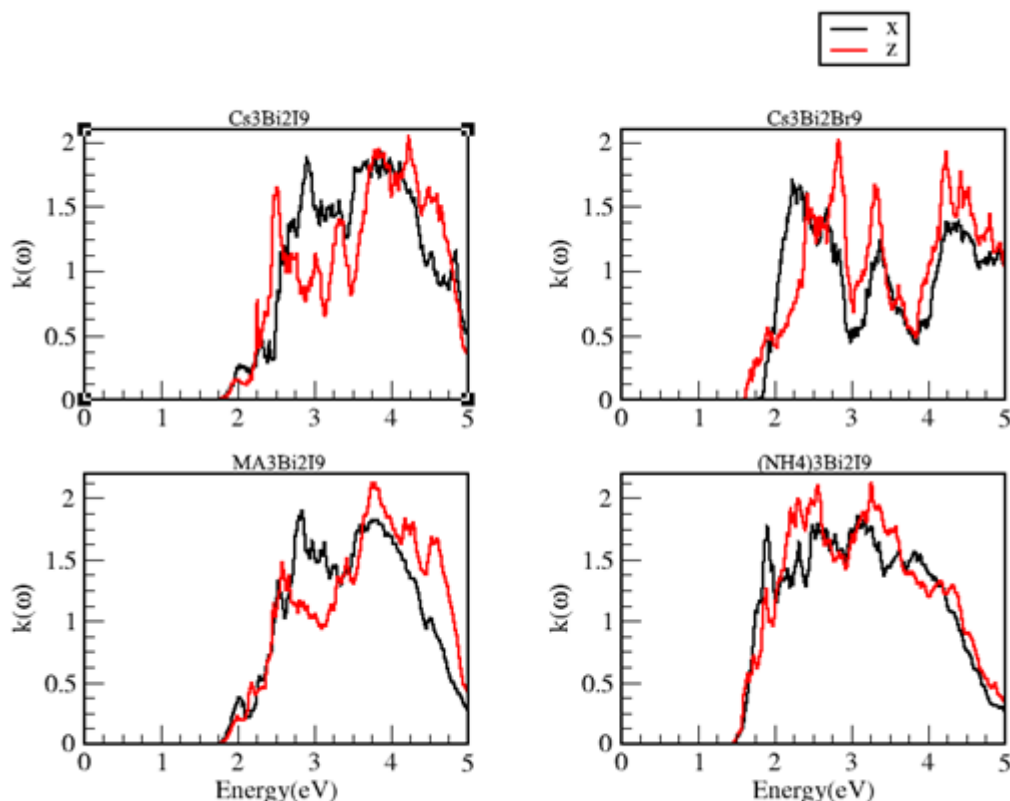
برای نشان دادن آنکه سرعت نور در ماده نسبت به خلا چقدر کاهش می‌یابد از مقیاس ضریب شکست استفاده می‌شود و مقدار ضریب شکست در انرژی صفر را ضریب شکست استاتیک می‌گویند که مساوی با جذر قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک استاتیک است ($n = \sqrt{\epsilon_0}$). نمودار ضریب شکست پاشندگی را نشان می‌دهد و در نواحی که ضریب شکست با افزایش انرژی افزایش می‌یابد ماده شفاف است و پاشندگی بهنجار و در نواحی که ضریب شکست با افزایش انرژی کاهش می‌یابد شاهد جذب هستیم و پاشندگی نابهنجار است. باتوجه به شکل (۴-۲) طیف ضریب شکست که در دو راستای x,z را نشان می‌دهد شاهد ناهمسانگردی هستیم که نمایانگر ضریب شکست مضاعف است، ضریب شکست مضاعف وابستگی به جهت را نشان می‌دهد [۷۰]. همچنین ضریب خاموشی مقیاسی از جذب تابش الکترومغناطیسی در ماده است، بخش موهومی تابع دی‌الکتریک نیز میزان جذب نور را به ما می‌دهد به همین دلیل است که نمودار ضریب خاموشی مشابه نمودار $\epsilon_2(\omega)$ است. زمانی که مقدار ضریب خاموشی کوچک است به معنی عبور راحت امواج از درون محیط است و برعکس. قله‌ها در این نمودار نمایانگر گذارهای بین‌نواری هستند و بیشترین انتقال فوتون در این ناحیه انرژی را بیان می‌کند که یک آستانه انرژی وجود دارد و بعد از آن جذب آغاز می‌شود. مقادیر ضریب شکست استاتیک و بیشینه ضریب شکست و انرژی‌هایی که مقادیر بیشینه در آن رخ داده است در ناحیه مرئی در جدول (۴-۳) آورده شده است. به این دلیل که ناحیه مرئی (انرژی حدود ۱.۶ تا ۳.۵ الکترون ولت) برای سلول‌های خورشیدی از اهمیت بیشتری برخوردار است ثابت‌های اپتیکی در این ناحیه بررسی و آورده شده است.

جدول ۳-۴ ضریب شکست بیشینه و ضریب شکست استاتیک ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

راستا ساختار	ضریب شکست استاتیک		بیشینه ضریب شکست			
	X	Z	$n_x(\omega)$	E(eV)	$n_z(\omega)$	E(eV)
$Cs_3Bi_2I_9$	2.18	2.14	3.51	2.55	3.46	2.41
$MA_3Bi_2I_9$	2.32	2.31	3.44	2.45	3.43	2.24
$Cs_3Bi_2Br_9$	2.16	2.19	3.41	2.01	2.37	3.2
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	2.62	2.66	3.92	1.71	3.83	1.84



شکل ۳-۴: نمودارهای ضریب شکست ساختارهای خالص ترکیب $A_3Bi_2X_9$



شکل ۴-۳: نمودارهای ضریب خاموشی ساختارهای خالص ترکیب $A_3Bi_2X_9$

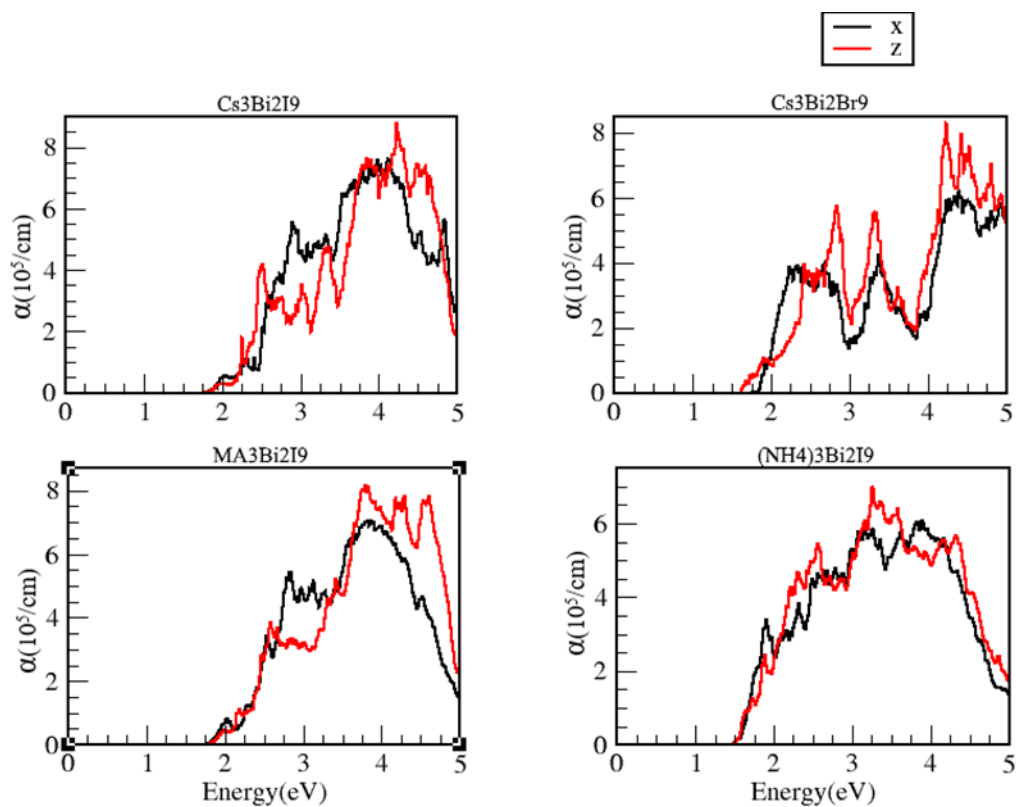
۴-۲-۳ جذب اپتیکی

ضریب جذب معیاری از جذب تابش الکترومغناطیسی با طول موج مشخص است که به ماده و طول موج نوری که جذب می شود بستگی دارد. با بررسی طیف جذب شاهد شروع جذب از محدوده گاف نواری هستیم که در نواحی که در جدول (۴-۴) ذکر شده به بیشینه‌ی خود (محدوده انرژی نور مرئی ۱.۶-۳.۵ الکترون ولت) می‌رسد و با افزایش بیشتر انرژی، جذب کاهش می‌یابد. مقایسه جذب اپتیکی در دو راستا x , z برای همه ساختارها نشان‌دهنده تا حدودی ناهمسانگردی هست. قله‌ها در طیف جذب گذارهای الکترونی از نوار ظرفیت به بالای تراز فرمی نوار رسانش را نشان می‌دهند که در نواحی بیشینه‌ی جذب ضریب بازتاب کمینه می‌شود به این دلیل که فوتون جذب شده و بازتاب نمی‌شود، هرچه ضریب جذب

بالتر باشد جذب فوتون و تحریک الکترون ها به نوار رسانش راحتتر است . این قله ها با قله ها در ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی‌الکتریک در دو راستا برای همه ساختارها تطابق دارد.

جدول ۴-۴: لبه جذب و جذب اپتیکی بیشینه ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

لبه جذب			بیشینه جذب			
راستا ساختار	α_x	α_z	$\alpha_x(10^5/cm)$	E(eV)	$\alpha_z(10^5/cm)$	E(eV)
$Cs_3Bi_2I_9$	1.73	1.73	4	3.36	5.5	2.9
$MA_3Bi_2I_9$	1.76	1.76	5	2.83	5	3.4
$Cs_3Bi_2Br_9$	1.82	1.63	4	3.36	5.7	2.82
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	1.46	1.46	5.8	3.2	6.9	3.2



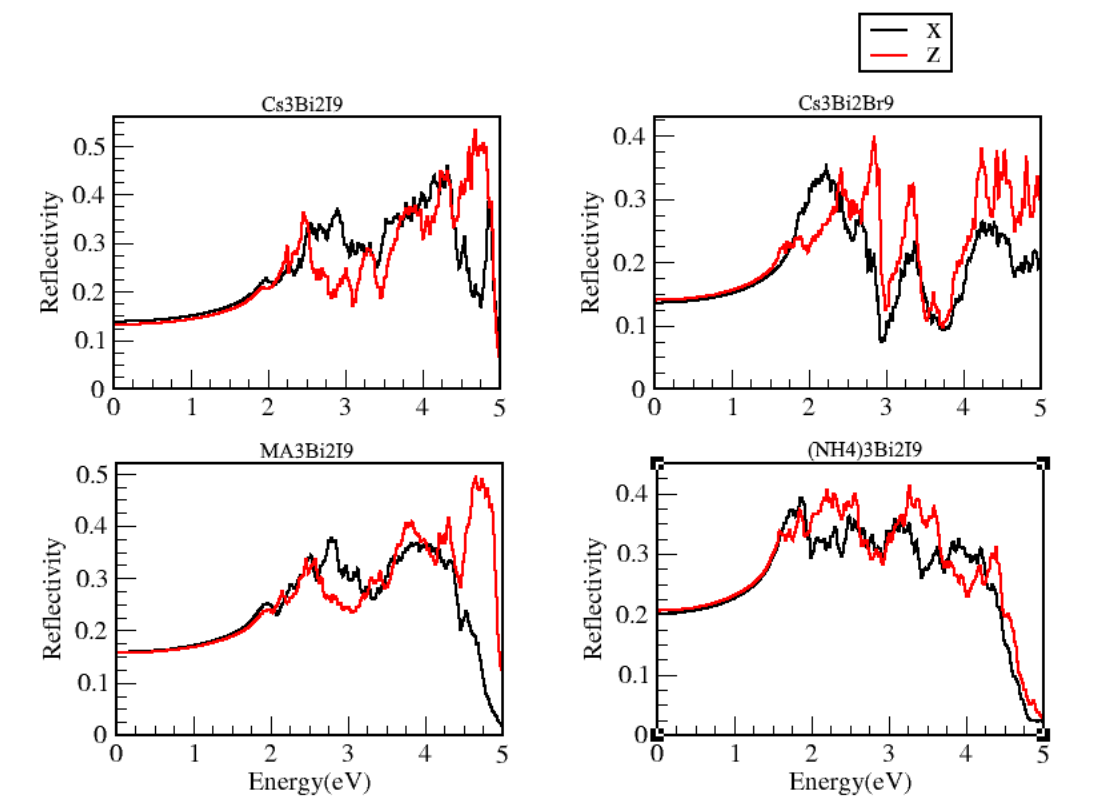
شکل ۴-۴: نمودار ضریب جذب ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

۴-۲-۴ بازتابندگی

وقتی پرتوی الکترومغناطیسی با ماده برخورد می‌کند قسمتی از فوتون‌های فرودی جذب و قسمتی از آن نیز بازتاب می‌شوند. نسبت شدت تابش بازتاب شده به تابش فرودی میزان بازتابندگی را می‌دهد که به ضریب شکست و ضریب خاموشی وابسته است و زمانی که ضریب شکست و خاموشی به مقدار ماکزیمم خود می‌رسند بازتابندگی قابل توجه است. قله‌ها در طیف بازتابندگی نمایانگر بیشینه بازتابندگی هستند و این ناحیه در نمودار $\epsilon_1(\omega)$ بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک در محدوده فرکانس پلاسما قرار گرفته است که در این ناحیه ماده رفتاری فلزی از خود بروز می‌دهد بعد از فرکانس پلاسما در انرژی‌های بیشتر بازتابندگی کمینه شده و میزان عبور افزایش یافته و بیشترین جذب را نشان می‌دهد. برای سلول‌های خورشیدی مفید است که بازتابندگی به کمترین مقدار خود برسد. این مقادیر در محدوده نور مرئی در جدول (۴-۵) برای ساختارهای گفته شده آورده شده است.

جدول ۴-۵: بیشینه بازتابندگی ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

بیشینه بازتابندگی				
راستا ساختار	R_x	$E(eV)$	R_z	$E(eV)$
$Cs_3Bi_2I_9$	0.37	2.8	0.36	2.46
$MA_3Bi_2I_9$	0.37	2.7	0.4	3.7
$Cs_3Bi_2Br_9$	0.35	2.2	0.4	2.8
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	0.39	1.86	0.4	3.2



شکل ۴-۵: نمودار بازتابندگی ساختارهای خالص $A_3Bi_2X_9$

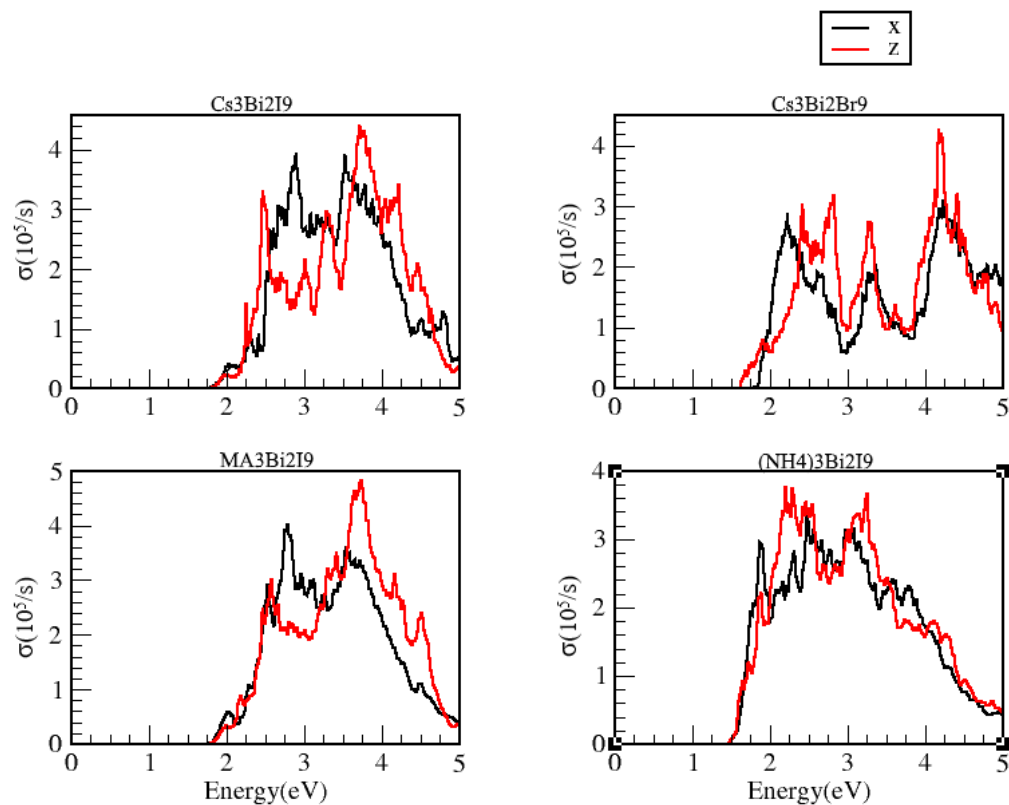
۴-۲-۵ رسانندگی اپتیکی

الکترون‌ها از حالت اشغال شده در نوار ظرفیت به حالت‌های اشغال نشده نوار رسانش در صورت جذب فوتون برانگیخته می‌شوند و به این گذار بین‌نواری رسانندگی اپتیکی و به جذب فوتون توسط الکترون جذب بین‌نواری می‌گویند. گذارهای بین‌نواری آستانه انرژی ای (گاف) دارند که دلیل بستگی قسمت حقیقی رسانندگی به فرکانس است که منجر به این انرژی آستانه برای گذار بین‌نواری می‌شود. باتوجه به شکل قله ها در طیف رسانندگی بیشترین جریان رسانی الکترون‌ها را نشان می‌دهند و در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی هم دیده می‌شوند. رسانندگی اپتیکی به گذارهای بین‌نواری مربوط می‌شوند. آغاز طیف رسانش، گاف اپتیکی برای ساختارها به گاف نواری در ساختار نواری نزدیک است.

بیشینه رسانندگی اپتیکی و آستانه هدایت اپتیکی برای ساختارهای $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ در جدول (۴-۶) قابل مشاهده است.

جدول ۴-۶: آستانه و بیشینه رسانندگی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$

آستانه‌ی رسانندگی			بیشینه رسانندگی			
راستا \ ساختار	σ_x	σ_z	$\sigma_x(10^5/\text{s})$	E(eV)	$\sigma_z(10^5/\text{s})$	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.77	1.77	3.9	2.9	4	3.7
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.76	1.76	3.9	2.7	4.7	3.7
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	1.82	1.6	2.8	2.2	3	2.8
$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.4	1.4	3.3	2.47	3	2.1



شکل ۴-۶: نمودار رسانندگی اپتیکی ساختارهای خالص $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$

در این بخش به مطالعه خواص اپتیکی ساختارهای $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ پرداختیم. طیف های اپتیکی برای وضوح بیشتر در ناحیه مرئی که برای سلول های خورشیدی از اهمیت بیشتری برخوردار است در بازه ۵-۵۰ الکترون ولت رسم و مقادیر در ناحیه مرئی از انرژی حدود ۱/۶ تا ۳/۵ الکترون ولت بررسی شدند.

۳-۴ بررسی خواص اپتیکی ترکیب های $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$

باتوجه به توضیحات و مفاهیم و همچنین معادلات گفته شده در بخش های قبلی و محاسبات اپتیکی انجام شده و نتایج بدست آمده به بررسی خواص اپتیکی ساختارهای آلائیده می پردازیم.

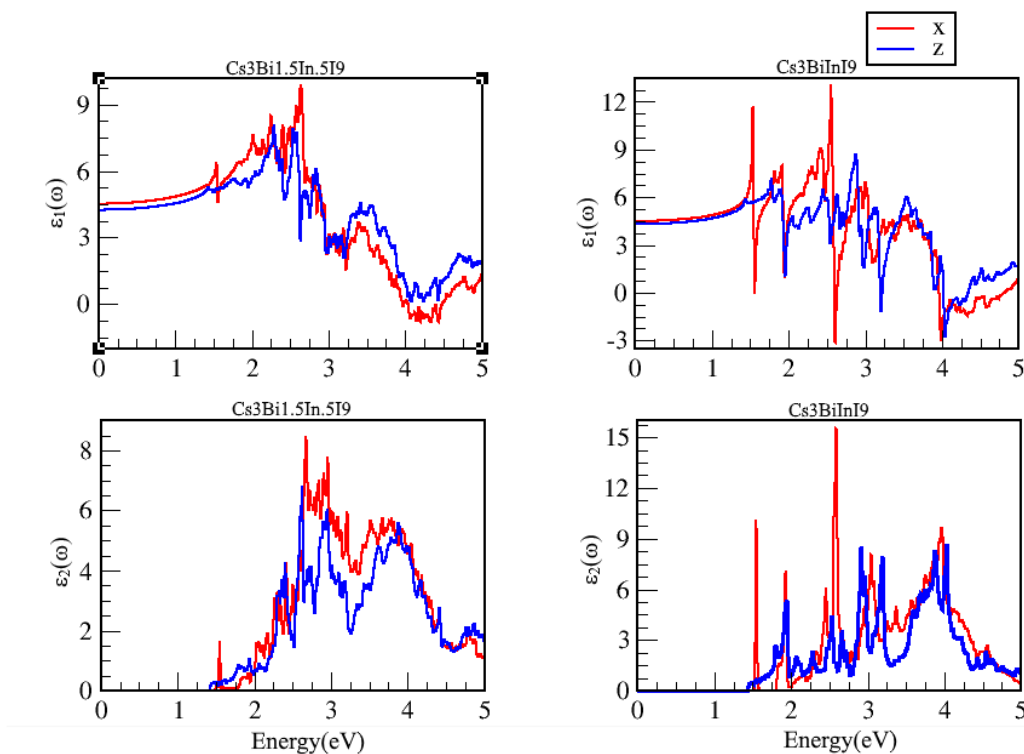
۴-۳-۱ تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک مختلط که معرف پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی خارجی است از دو بخش حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است. نمودارهای $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ برای ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ در بازه ۵-۵۰ الکترون ولت در دو راستای x, z در شکل (۴-۵) رسم شده است. مقدار ثابت دی الکتریک که بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر است برای غلظت های ۱ و ۰/۵ $x=$ به ترتیب مقدار ۴/۵۲ و ۴/۴۹ در راستای x و مقدار ۴/۲۱ و ۴/۲۸ در راستای z است. فرکانس پلاسما در طیف $\epsilon_1(\omega)$ برای غلظت های ۰/۵ و ۱ به ترتیب مقدار ۳/۹۶ و ۱/۵۶ الکترون ولت در راستای x و مقدار ۱۲/۰۹ و ۳/۱۸ الکترون ولت در راستای z می باشد. لبه جذب (گاف اپتیکی) در نمودار $\epsilon_2(\omega)$ که آستانه گذار اپتیکی الکترون بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش بدست می دهد با افزایش غلظت به سمت انرژی های کمتر می رود که با چگالی حالت آن در تطابق است و با توجه به شکل (۴-۷) قله های در حدود انرژی ۲ الکترون ولت که تراز های نزدیک تراز فرمی را نشان می دهند با افزودن ایندیوم به ساختار به ترتیب غلظت ۰/۵ و ۱ افزایش یافته است که قله ها بیانگر گذارهای بین نواری از حالت های اشغال شده نوار ظرفیت به حالت های اشغال نشده

نوار رسانش است. مقدار گاف اپتیکی و گذارهای اول تا سوم آن و همچنین مقدار گاف الکترونی در جدول (۴-۷) آورده شده است. هدایت اپتیکی برای ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ با غلظت های ۰.۵ و ۱ از انرژی به ترتیب حدود $1/49$ و $1/41$ الکترون ولت شروع شده و با افزایش انرژی فوتون رسانندگی افزایش یافته و در گستره انرژی خود $3-2/5$ الکترون ولت به بیشترین مقدار خود می رسد که مربوط به گذار اربیتالهای I-5p برای ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ از نوار ظرفیت به In-5p, Bi-6p نوار رسانش می باشد. در طیف چگالی حالت برای ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ بیشینه نوار ظرفیت با اربیتالهای I-5p, Bi-6p برای ترکیب و کمینه نوار رسانش با اربیتالهای In-5p ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$ و In-5s برای ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$ شکل گرفته است. بنابراین سهم حالت های I-5p در فرآیند انتقال بین نواری از همه بیشتر است.

جدول ۴-۷: گذارهای اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت های ۰.۵ و ۱

راستای x				
غلظت	گاف اپتیکی	قله E_1	قله E_2	قله E_3
x = 0.5	1.49 eV	1.54 eV	2.1 eV	2.43 eV
x = 1	1.41 eV	1.95 eV	2.4 eV	2.6 V
راستای z				
x = 0.5	1.31 eV	1.92 eV	2.51 eV	2.94 eV
x = 1	1.41 eV	1.93 eV	2.54 eV	2.92 eV



شکل ۴-۷: نمودار بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵ و ۰ در راستای X,Z

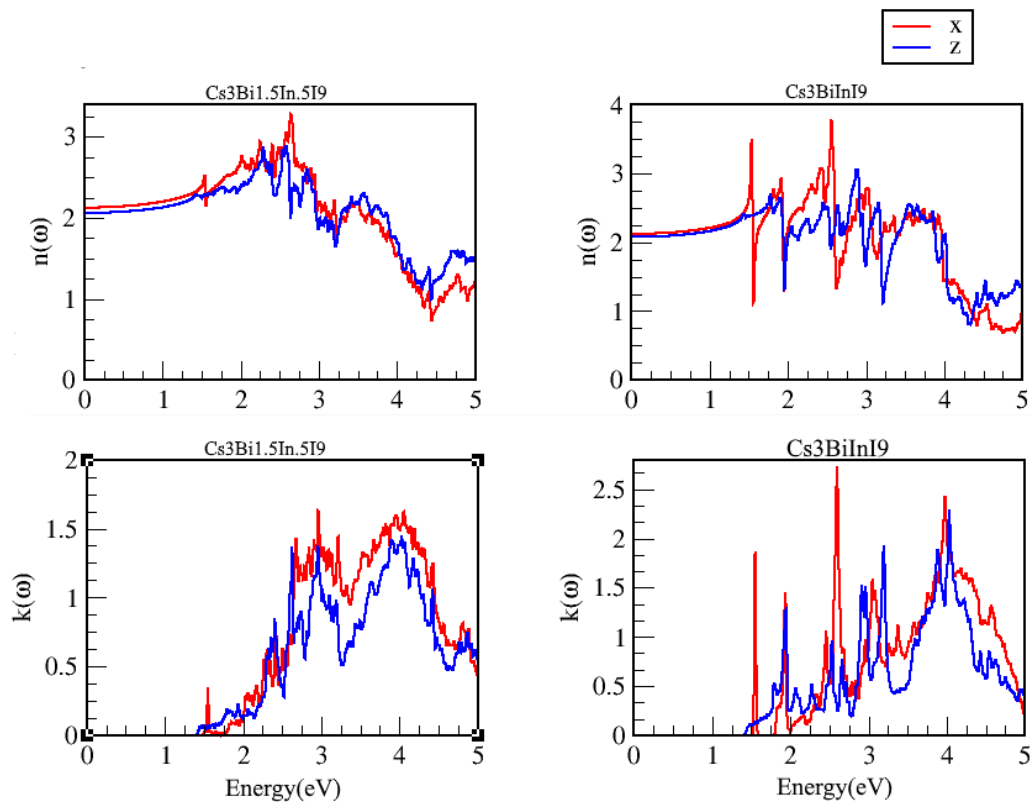
۴-۳-۲ ضرایب شکست و خاموشی

در بررسی نمودار ضریب شکست در دو راستای X,Z شاهد بستگی ضریب شکست به جهت هستیم که این ناهمسانگردی خاصیت ضریب شکست مضاعف را نشان می‌دهد. ضریب شکست مضاعف ویژگی نورشناختی ماده‌هایی است که ضریب شکست به قطبش و جهت انتشار نور بستگی دارد و این به دلیل عدم تقارن ساختار بلوری ماده است. ضریب شکست استاتیک ۰/۵ و ۱ در راستای X و ۲/۱۲ و در راستای Z ۲/۰۵ و ۲/۰۷ است. در کمینه‌های ضریب شکست، جذب و در بیشینه‌ها، عبور موج الکترومغناطیسی رخ می‌کند و میزان عبوردهی نور بیشتر است و در ناحیه بیشینه ماده شفاف است. با عبور از لبه‌ی جذب ضریب شکست کاهش می‌یابد که نمایانگر میزان جذب در نمونه‌هاست. نمودار ضریب شکست در تطابق با بخش حقیقی تابع دی‌لکتریک است. در نمودار ضریب خاموشی که مشابه نمودار بخش موهومی تابع

دی‌الکتریک است آستانه نمودار (لبه‌ی جذب) برابر با گاف نواری است که روند افزایش جذب تا انرژی حدود ۲/۵ الکترون‌ولت برای همه مواد ادامه دارد و با افزایش بیشتر انرژی کاهش میزان جذب را داریم و قله‌ها بیشینه‌گذار در یک انرژی معین هستند. بیشترین مقدار برای ضریب شکست در جدول (۴-۸) برای غلظت ۰.۵ و ۱ در راستای X و Z قرار داده شده است. با افزایش غلظت ناخالصی علاوه بر کاهش ضریب شکست، لبه جذب به سمت انرژی‌های کمتر می‌رود که با کاهش گاف نواری در توافق است.

جدول ۴-۸: بیشینه ضریب شکست ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت‌های ۰.۵ و ۱

راستا ساختر	بیشینه ضریب شکست			
	$n_x(\omega)$	E(eV)	$n_z(\omega)$	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$	1.62	2.96	2.7	2.6
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	1.37	2.62	1.92	3.1



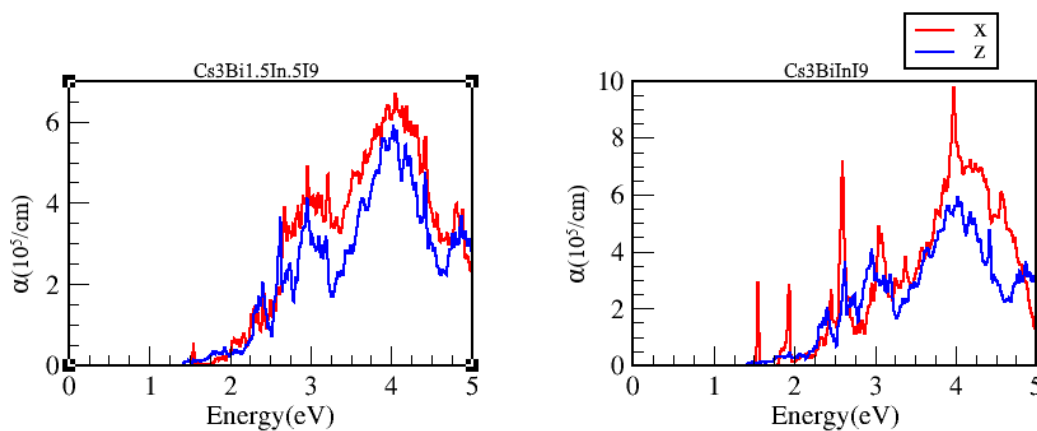
شکل ۸-۴: نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵۰ در راستای X,Z

۳-۳-۴ ضریب جذب

میزان جذب فوتون با انرژی مشخص توسط ماده را نشان می‌دهد و طبق آنچه در نمودارها دیده می‌شود جذب اپتیکی از محدوده انرژی گاف نواری شروع شده و در ناحیه مرئی در حدود انرژی ۳ الکترون‌ولت به مقدار بیشینه‌ی خود می‌رسد. قله‌های مشاهده شده در این نمودار که معرف گذارهای بین‌نواری الکترون هست و متناسب با قله‌های نمودارهای ضریب خاموشی و قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک است. زمانی که روند جذب افزایش می‌یابد و به مقادیر بیشینه می‌رسد بازتاب کاهش یافته زیرا پرتوهای فرودی جذب شده و بازتاب نمی‌شوند. با افزایش غلظت ناخالصی لبه جذب به سمت انرژی‌های کمتر می‌رود. در جدول (۹-۴) مقدار بیشینه جذب در دو راستای X,Z برای این ترکیب آورده شده است.

جدول ۴-۹: بیشینه ضریب جذب ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت‌های ۰.۵ و ۱

راستا ساختر	بیشینه ضریب جذب			
	$\alpha_x(10^5/\text{cm})$	E(eV)	$\alpha_z(10^5/\text{cm})$	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$	4.8	2.96	7.1	2.95
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	4.1	2.95	4	2.9



شکل ۴-۹: نمودار جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت ۰.۵ و ۱ در دو راستای x , z

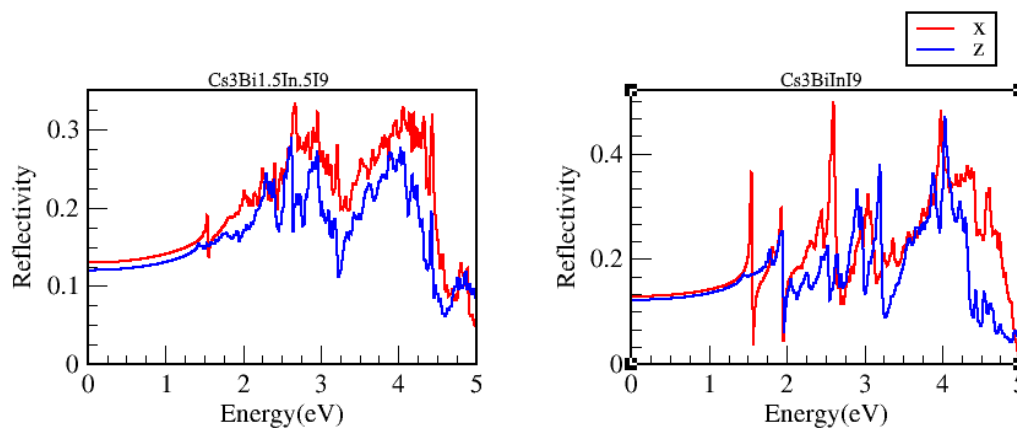
۴-۳-۴ بازتابندگی

بازتابندگی شدت موج بازتاب شده را مشخص می‌کند. وجود تفاوت در دو راستا نشان‌دهنده ناهمسانگردی در بازتابندگی است. میزان بازتابندگی به ضرایب شکست و خاموشی وابسته است و همچنین با گاف نواری رابطه مستقیم دارد. قله‌ها در نمودار نشان‌دهنده بیشترین مقدار بازتاب که در محدوده انرژی ۴-۵ الکترون‌ولت است که محدوده‌ی انرژی فرابنفش است و دره‌ها بیشترین جذب است، در نواحی که منحنی جذب بیشینه است منحنی بازتاب کمینه است. بعد از بیشینه انرژی منحنی افت شدیدی دارد که گذار بین نواری فوتون را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت ناخالصی بازتاب کاهش می‌یابد که با کاهش گاف نواری در تطابق است و شدت طیف نیز کمتر شده و انتقال‌های اپتیکی بیشتری در ماده رخ می‌دهد. در محدوده

فرکانس پلاسما نمودار بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک و پیدایش رفتار فلزی بازتابندگی افزایش یافته و با کاهش خاصیت فلزی میزان بازتابندگی نیز کاسته می‌شود. همانطور که در طیف قابل مشاهده است با افزایش غلظت ناخالصی ضریب بازتاب نیز کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۱۰: بیشینه بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت‌های ۰.۵ و ۱

راستا \ ساختار	بیشینه بازتابندگی			
	R_x	E(eV)	R_z	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$	0.33	2.67	0.49	2.59
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	0.29	2.62	0.38	3.2



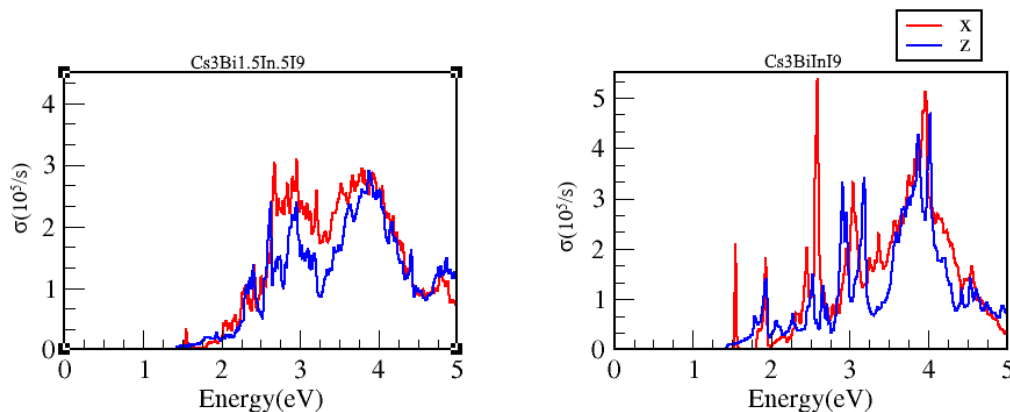
شکل ۴-۱۰: نمودار بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ برای غلظت‌های ۰.۵ و ۱ در راستای X , Z

۴-۳-۵ رسانندگی

هدایت الکتریکی معرف جریان رسانشی الکترون‌هاست که الکترون در اثر جذب فوتون از حالت‌های اشغال‌شده نوار ظرفیت به حالت‌های اشغال نشده نوار رسانش برانگیخته می‌شود که این گذار بین نوار الکترون را رسانش الکتریکی گویند. مقادیر بیشینه هدایت الکتریکی در راستای x و z برای غلظت‌های 0.5 و 1 در جدول (۴-۱۱) که در این انرژی‌ها بیشترین جذب اتفاق می‌افتد آورده شده است. قله‌ها در نمودار رسانندگی در توافق خوبی با نمودارهای جذب، ضریب خاموشی و بخش موهمومی تابع دی‌الکتریک است. گاف نواری در ساختار نواری متناسب با گاف اپتیکی در رسانندگی است. تابع دی‌الکتریک با رسانندگی رابطه عکس دارد، در قله‌هایی که رسانندگی قوی هست در نمودار تابع دی‌الکتریک این نواحی کمترین شدت را دارد.

جدول ۴-۱۱: بیشینه رسانندگی ترکیب $Cs_3Bi_{2-x}In_xI_9$ برای غلظت‌های 0.5 و 1

راستا ساختار	بیشینه رسانندگی			
	$C_x(10^5/s)$	$E(eV)$	$C_z(10^5/s)$	$E(eV)$
$Cs_3Bi_{1.5}In_{0.5}I_9$	3.1	2.95	5.3	2.59
Cs_3BiInI_9	2.4	2.62	3.4	3.1



شکل ۴-۱۱: نمودار رسانندگی ترکیب $Cs_3Bi_{2-x}In_xI_9$ برای غلظت‌های 0.5 و 1 در دو راستای x, z

۴-۴ بررسی خواص اپتیکی ترکیب های $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Br}_9$

۴-۴-۱ تابع دی الکتریک

بخش حقیقی تابع دی الکتریک نشان دهنده مقدار قطبش پذیری ماده است که در اینجا با افزودن ایندیوم به ترکیب کاهش می یابد. ثابت دی الکتریک استاتیک ترکیب $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در راستای X مقدار ۴/۱۶ و راستای Z مقدار ۴/۹۶ و انرژی در فرکانش پلاسما در راستای X مقدار ۲/۴۲ و در راستای Z ۴/۷ الکترون ولت است. حضور قله ها در انرژی های پایین در ترکیب $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ به دلیل حضور ناخالصی ایندیوم و افزایش ترازهای نزدیک انرژی فرمی است. ثابت دی الکتریک با گاف نواری رابطه عکس دارد، با افزایش غلظت ثابت دی الکتریک در راستای Z افزایش می یابد که با کاهش گاف نواری در ساختار نوار متناسب است. در جدول (۴-۱۲) انرژی مربوط به سه قله ی اول در شکل (۴-۱۲) طیف $\varepsilon_2(\omega)$ به همراه لبه ی جذب که با چگالی حالت جزئی این ساختار مطابقت دارد آمده است.

جدول ۴-۱۲: انرژی قله های طیف موهومی تابع دی الکتریک ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$

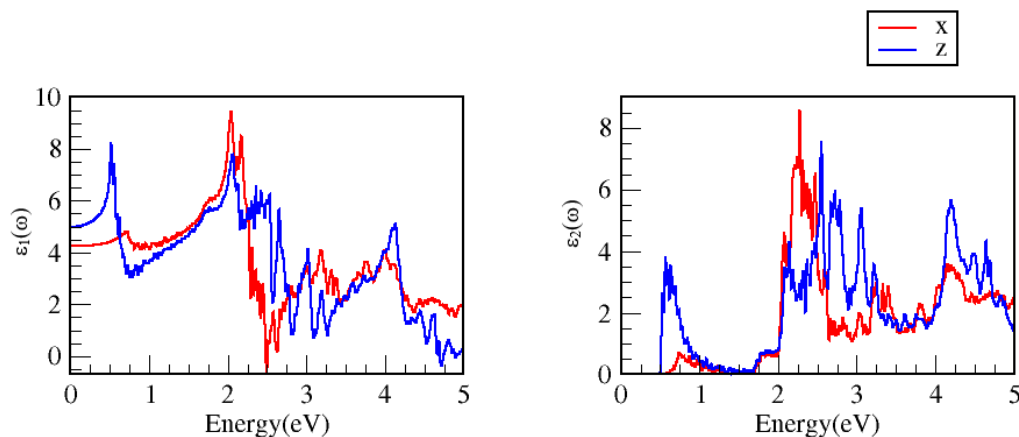
راستای X				
گاف اپتیکی		قله E_1	قله E_2	قله E_3
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	0.58 eV	0.74 eV	1.81 eV	2.09 eV
راستای Z				
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	0.49 eV	0.58 eV	2.14 eV	2.37 eV

در طیف چگالی حالتها بیشینه نوار ظرفیت در ساختار الایش یافته $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ شامل اربیتالهای Bi-6p و کمینه نوار رسانش شامل اربیتالهای In-5p, Bi-6p است که بیشترین سهم برای اربیتال Br-5p

5p است. شروع رسانندگی در دو راستای X,Z در انرژی ۰/۵۸ و ۰/۴۹ الکترون ولت رخ می دهد و در گستره

انرژی حدود ۲/۵ الکترون ولت به بیشینه مقدارش می رسد که مربوط به گذار اربیتال

Bi-5p,Br-5p در نوار ظرفیت به اربیتال In-5p در نوار رسانش است.



شکل ۴-۱۲: نمودار بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در دو راستای X,Z

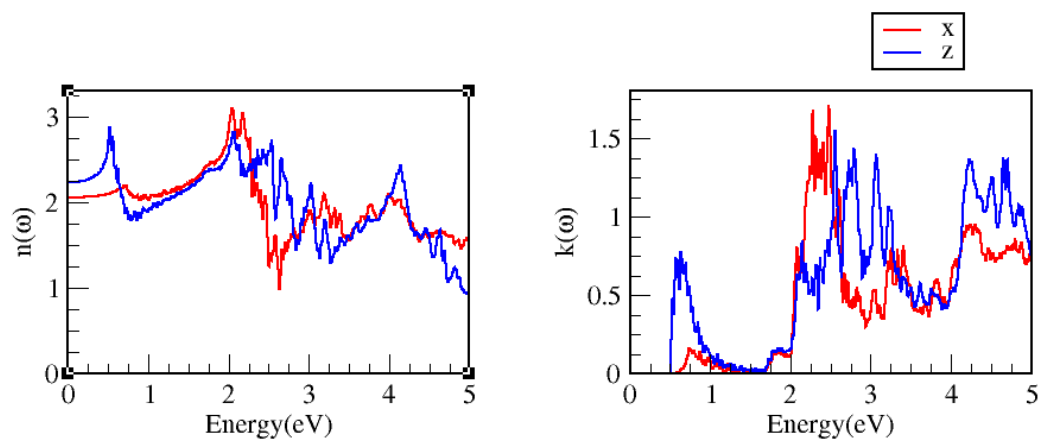
۴-۲ ضرایب شکست و خاموشی

ضریب شکست یکی از خواص اساسی یک ماده است زیرا ارتباط نزدیکی با قطبش پذیری الکترونی یون ها و میدان ماده دارد. کاهش ضریب شکست با افزودن ناخالصی کاهش خاصیت فلزی را توجیه می کند. نمودار ضریب شکست مشابه قسمت حقیقی تابع دی الکتریک عمل می کند. با افزایش انرژی، ضریب شکست در هر دو راستا کاهش می یابد و جذب رخ می دهد. ضریب شکست استاتیک در راستای X,Z مقدار ۲/۰۵ و ۲/۲۳ است و مقادیر بیشینه ضریب شکست در جدول (۴-۱۳) آورده شده است. قله های مشاهده شده در نمودار ضریب خاموشی مربوط به گذارهای بین نواری است که یک مقدار آستانه دارد که این آستانه ی گذار با گاف نواری در ساختار نواری بسیار نزدیک است و قله ها با قله های نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک در توافق خوبی است. با توجه به هر دو نمودار ضریب شکست و خاموشی در دو راستای سطح زیرمنحنی با

اضافه شدن ناخالصی کاهش یافته است. با حضور ناخالصی لبه‌ی جذب به سمت انرژی‌های کمتر می‌رود که با کاهش گاف نواری متناسب است.

جدول ۴-۱۳: بیشینه ضریب شکست ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$

راستا ساختار	$n_x(\omega)$	E(eV)	$n_z(\omega)$	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	3.1	2.05	2.87	0.53

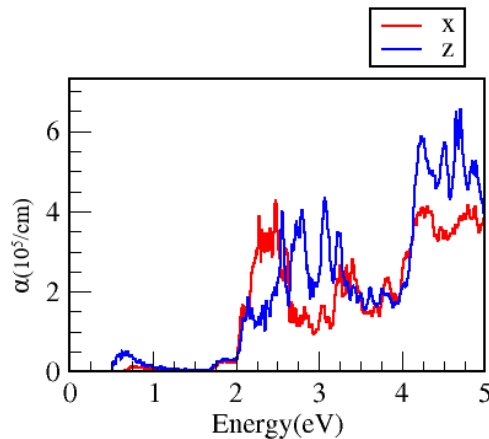


شکل ۴-۱۳: نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در راستای x,z

۴-۳ ضریب جذب

نیمه هادی‌ها دارای لبه تیز در ضریب جذب هستند زیرا نوری که انرژی آن کمتر از شکاف نواری باشد انرژی کافی برای برانگیختن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را ندارد در نتیجه نوری جذب نمی‌شود. در این ترکیب جذب فوتون از لبه جذب شروع شده و مقدار بیشینه‌ها در طیف جذب در ناحیه مرئی در

راستای x,z در انرژی ۲/۴۷ و ۳/۰۶ با ضریب جذب $4/2 \times 10^5$ و $4/3 \times 10^5$ اتفاق می‌افتد. گاف در جذب با گاف نواری تطابق دارد و فرایند جذب با افزایش انرژی‌های بالاتر از گاف نواری در دو راستای x,z افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۴: نمودار جذب اپتیکی ساختار $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$ در دو راستای x,z

۴-۴-۴ بازتابندگی

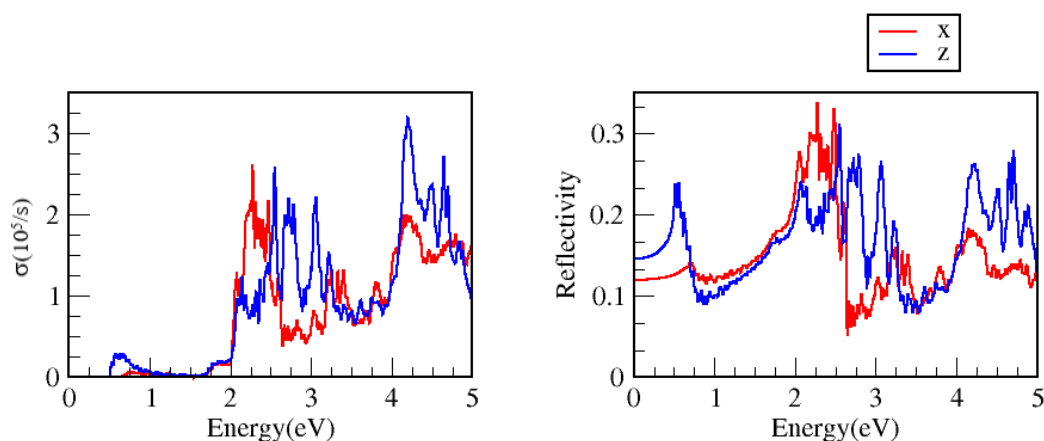
ضریب بازتاب با ضریب شکست رابطه مستقیم دارد که هرچه ضریب شکست ماده به ضریب شکست محیط نزدیکتر باشد بازتاب کاهش می‌یابد. با افزودن ایندیوم به ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ضریب شکست و همچنین بازتابندگی کاهش می‌یابد بازتابندگی در انرژی صفر برای ساختار آرایش یافته نسبت به خالص در راستای x کاهش و در راستای z افزایش می‌یابد. ضریب بازتاب بیشینه در مقدار ۰/۳۱ و ۰/۳۳ راستای x,z در انرژی ۲/۲۷ و ۲/۵۶ الکترون ولت رخ می‌دهد که این مقادیر در محدوده امواج مرئی بررسی شد و در این ناحیه جذب در مقدار کمینه‌ی خود قرار دارد.

۴-۵ رسانندگی اپتیکی

جا به جایی الکترون‌ها از حالت‌های اشغال شده به حالت‌های اشغال نشده در بالای تراز فرمی است که دارای یک انرژی آستانه است و بیشینه مقدار در نمودار طیف رسانندگی بیشترین جریان رسانش الکترون را نشان می‌دهد. گاف در رسانندگی با گاف نواری در ساختار نواری رابطه مستقیم دارد و قله‌ها مشابه با قله‌ها در طیف‌های ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی‌الکتریک است. با توجه به نمودار شکل (۴-۱۵) حضور ناخالصی باعث کاهش سطح زیرمنحنی رسانندگی می‌شود.

جدول ۴-۱۴: بیشینه رسانندگی $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$

راستا ساختار	بیشینه رسانندگی			
	$C_x(10^5/\text{s})$	E(eV)	$C_z(10^5/\text{s})$	E(eV)
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	2.6	2.67	2.5	2.55



شکل ۴-۱۵: نمودار بازتابندگی و رسانندگی $\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$

۴-۵ بررسی خصوصیات اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$

۴-۵-۱ تابع دی الکتریک

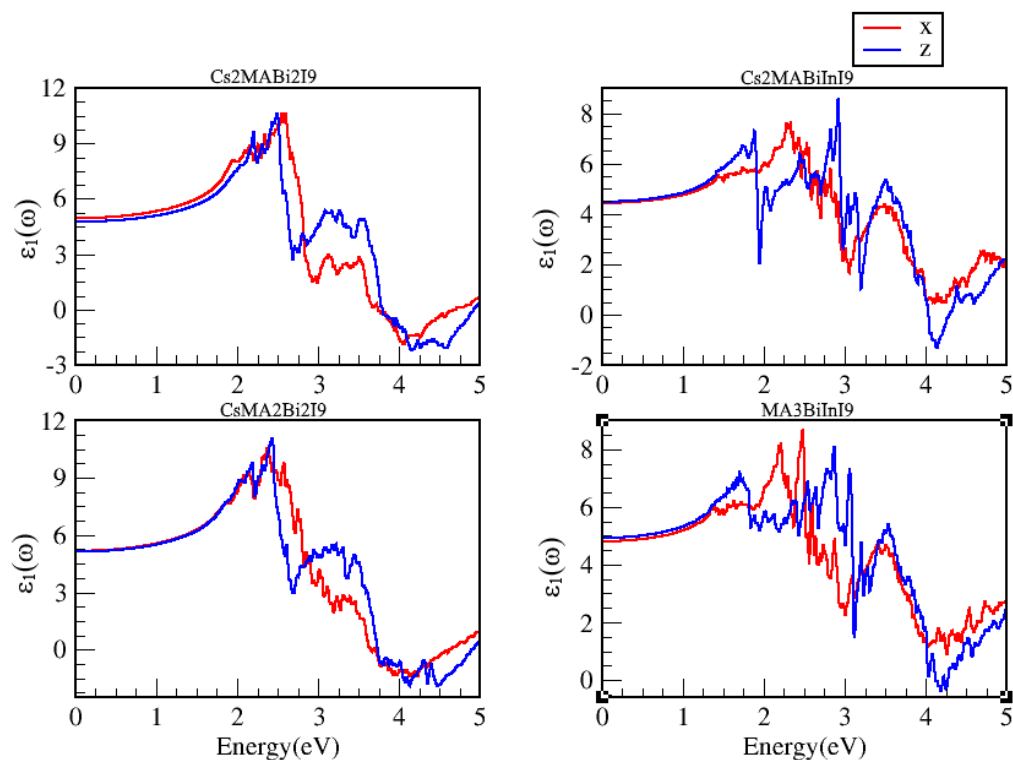
همانطور که در قسمت‌های قبلی اشاره شد برای بررسی رفتار الکتریکی و اپتیکی مواد از تابع دی الکتریک استفاده می‌کنند. تابع دی الکتریک پاسخ نمونه به تابش نور هست و از دو بخش حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ که قسمت حقیقی پراکندگی و موهومی جذب نور را به ما می‌دهد. با توجه به شکل (۴-۱۶) ثابت دی الکتریک و انرژی پلاسمونی یا انرژی فرکانس پلاسما که محدوده انرژی فلزی بودن ماهیت سیستم یعنی ناحیه ای که می‌توان فلزی بودن ترکیب را با عملکرد واقعی آن بررسی کرد را نشان می‌دهد، برای ترکیب موردنظر در جدول (۴-۱۵) آورده است. با اضافه کردن In به ساختار $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد در صورتی که با افزودن Cs به این ساختار ثابت دی الکتریک روند افزایشی دارد که این روند به دلیل رابطه عکس بین ثابت دی الکتریک و گاف نواری نیز قابل مشاهده است.

رابطه کلاسیوس ماسوتی مربوط به تابع دی الکتریک مواد است و بستگی به حجم سلول واحد و قطبش پذیری مربوط به آنیون ها و کاتیون های داخل ماده است دارد. بنابراین قطبش پذیری یونی کل و حجم سلول رابطه مستقیمی با ثابت دی الکتریک دارد [۵۸]. بنابراین مشاهده می‌کنیم برای آرایش In که شعاع یونی و قطبش پذیری کمتری دارد ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد و با آرایش MA که حجم شبکه و شعاع یونی بیشتری دارد ثابت دی الکتریک بیشتر می‌شود، به همین ترتیب که ثابت دی الکتریک رابطه مستقیم با ضریب شکست دارد باعث افزایش ثابت دی الکتریک و ضریب شکست می‌شود. شاهد تفاوت مقادیر در دو راستا هستیم که به دلیل ناهمسانگردی توابع اپتیکی در این ترکیب هاست.

با توجه به طیف $\epsilon_2(\omega)$ آستانه انرژی وجود دارد که به دلیل نیمرسانا بودن ساختارهاست و مقدار آن در این نمودار با گاف نواری در ساختار نواری در توافق خوبی است و گاف اپتیکی و ۳ قله اول مشاهده شده در طیف موهومی در جدول (۴-۱۶) ذکر شده است.

اربیتالهای N-2p, I-5p, Bi-6s و $\text{In-5s, Bi-6s, I-5p}$ شامل بیشینه نوار ظرفیت و اربیتال

های I-5p , In-5p و Bi-6p , I-5p , C-2p , N-2p و In-5p , I-5p شامل کمینه نوار رسانش برای ترکیب های به ترتیب $\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$ و $\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$ و $\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{MA}_3\text{BiInI}_9$ است که بیشترین سهم شامل اربیتال I-5p و In-5p , Bi-6s برای همه ساختارهاست.



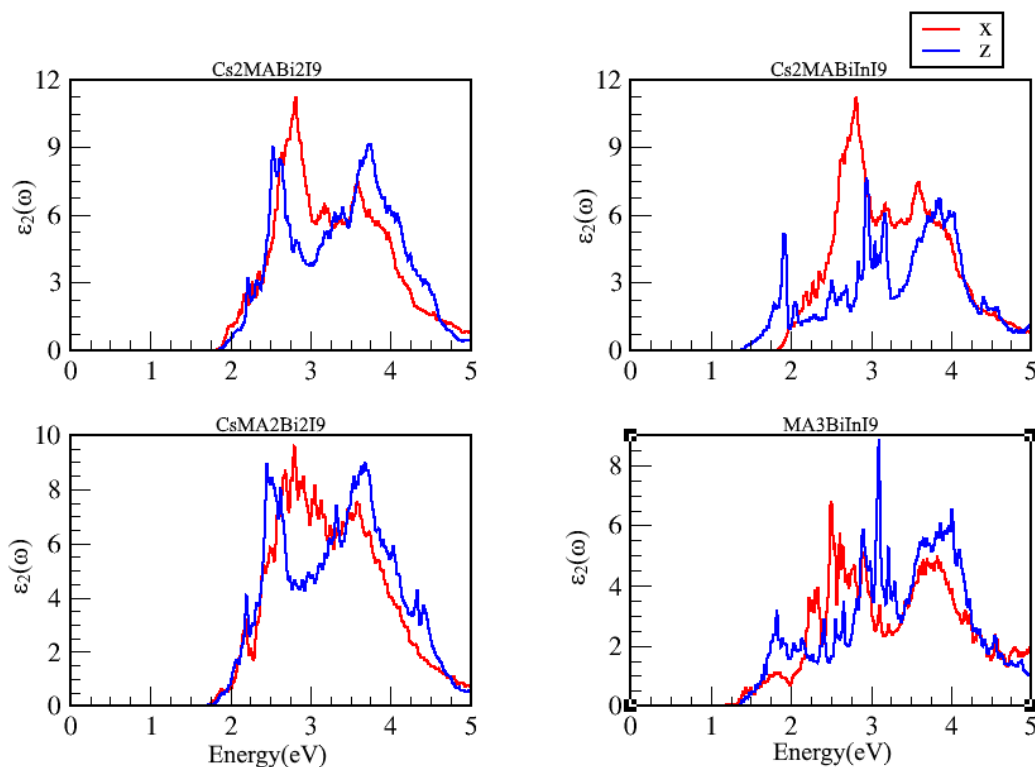
شکل ۴-۱۶: نمودار طیف $\epsilon_1(\omega)$ ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3$ و $y=0,1$

جدول ۴-۱۵: مقادیر انرژی پلاسمونی و ثابت دی الکتریک ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3$ و $y=0,1$

	ثابت دی الکتریک (ϵ_0)		انرژی پلاسمونی (eV)	
	راستای x	راستای z	راستای x	راستای z
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	4.95	4.74	3.73	3.79
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	4.43	4.48	14.5	4.02
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	5.16	5.12	3.62	3.74
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	4.8	4.92	14.84	4.12

جدول ۴-۱۶: مقادیر گاف اپتیکی و قله ها ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

راستای X				
غلظت	گاف اپتیکی	قله E_1	قله E_2	قله E_3
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	1.81 eV	1.97 eV	2.17 eV	2.28 eV
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	1.83 eV	1.9 eV	2.35 eV	2.63 eV
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.73 eV	1.88 eV	2.19 eV	2.42 eV
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	1.15 eV	1.64 eV	2.2 eV	2.3 eV
راستای Z				
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	1.81 eV	2.32 eV	2.53 eV	2.62 eV
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	1.41 eV	1.79 eV	1.91 eV	2.05 eV
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.75 eV	2.08 eV	2.2 eV	2.32 eV
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	1.22 eV	1.67 eV	1.82 eV	1.89 eV



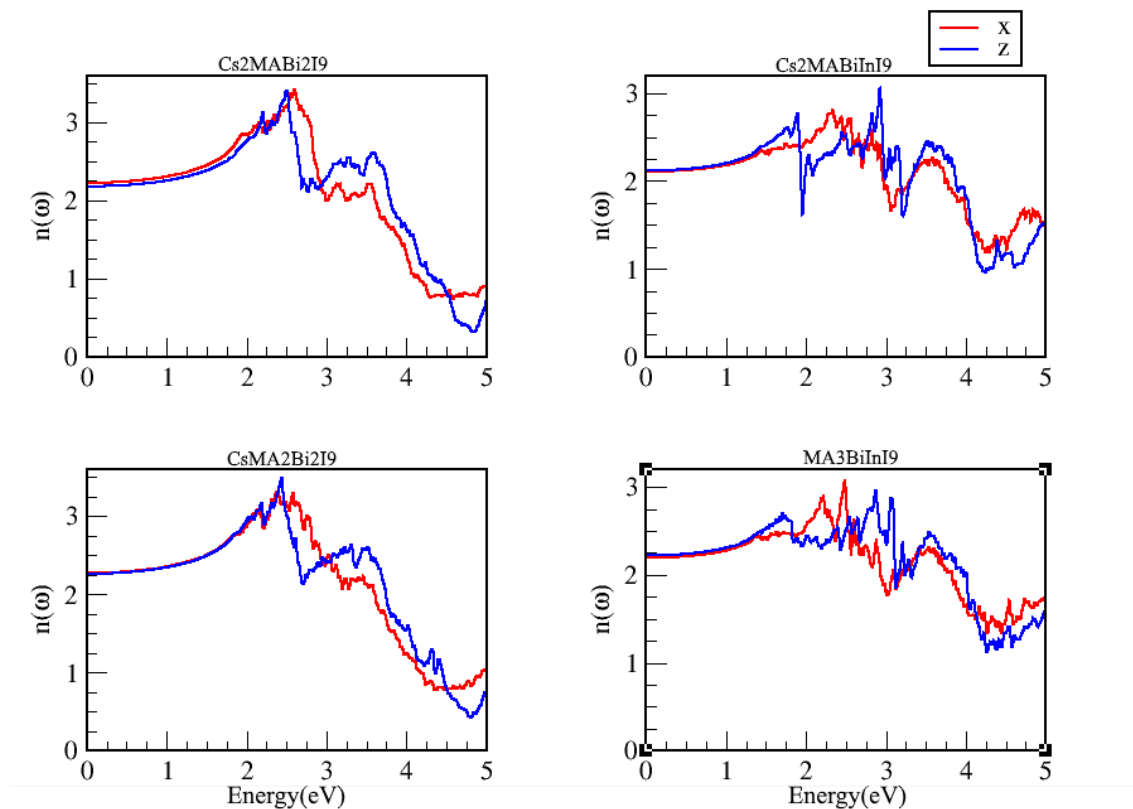
شکل ۴-۱۷: نمودار طیف $\epsilon_2(\omega)$ ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

۴-۵-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

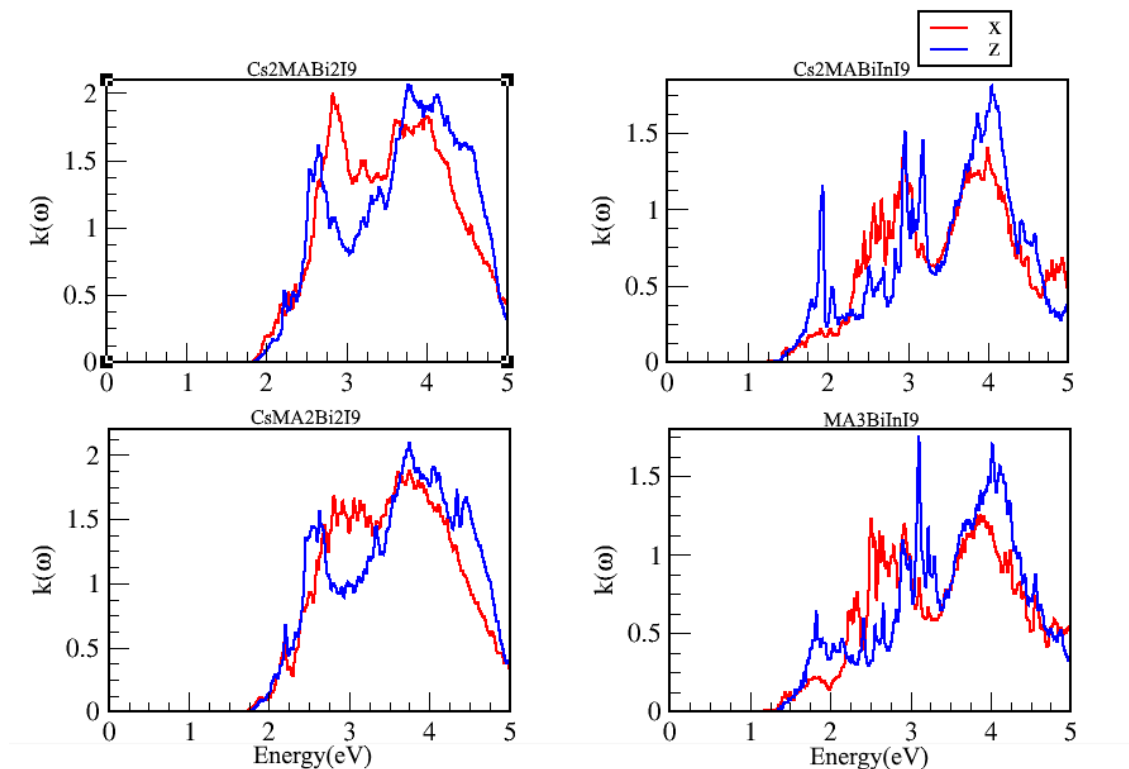
برای ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ با غلظت‌های $x=0,1,2,3$ و $y=0,1$ محاسبه شده و نمودارهای آن در شکل (۴-۱۷) آورده شده است که مقادیر ضریب شکست استاتیک و بیشینه آن در جدول (۴-۱۶) ذکر شده است. قله‌های ظاهر شده در نمودار ضریب خاموشی بیشینه انتقال فوتون در آن ناحیه است که یک مقدار آستانه دارد که این آستانه‌ی گذار با گاف نواری در ساختار نواری بسیار نزدیک است و قله‌ها با قله‌های نمودار بخش موهومی تابع دی‌الکتریک تطابق دارد. با توجه به نمودار ضریب شکست برای آلایش MA برای $x=1$ جا به جایی لبه جذب به سمت انرژی‌های کمتر و $x=2$ برعکس عمل می‌کند. همچنین حضور ناخالصی In در غلظت‌های $x=1,3, y=1$ لبه‌ی جذب به سمت انرژی‌های کمتر می‌رود که با کاهش گاف نواری متناسب است.

جدول ۴-۱۷: بیشینه ضریب شکست و ضریب شکست استاتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

	ضریب شکست استاتیکی		بیشینه ضریب شکست			
	راستای x	راستای z	$n_x(\omega)$	E(eV)	$n_z(\omega)$	E(eV)
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	2.2	2.1	3.42	2.59	3.04	2.51
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	2.10	2.11	2.81	2.33	3.07	2.91
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	2.27	2.26	3.3	2.38	3.4	2.4
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	2.1	2.21	3.08	2.4	2.9	2.8



شکل ۴-۱۸: نمودار طیف ضریب شکست ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$



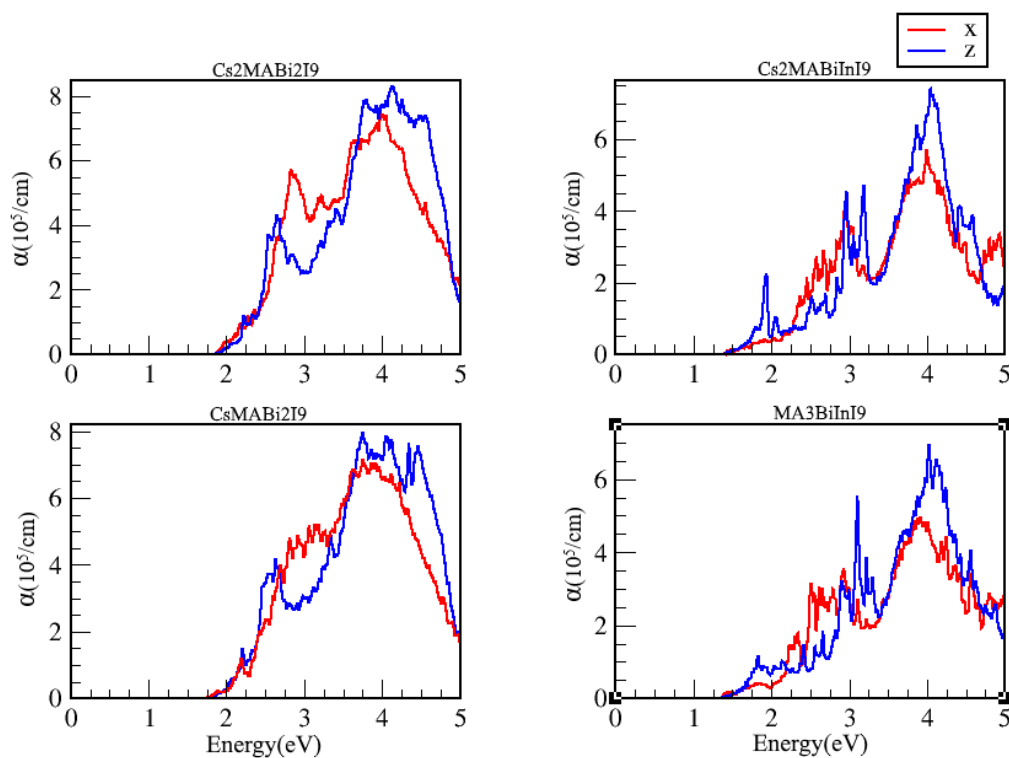
شکل ۴-۱۹: نمودار طیف ضریب خاموشی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

۴-۵-۳ جذب اپتیکی

در انرژی های بزرگ تر از لبه جذب شاهد افزایش جذب نور در ماده هستیم که با افزایش جذب ضریب شکست نیز کاهش می یابد. برای فوتون هایی که انرژی نزدیک لبه باند دارند جذب نسبتاً کم است زیرا فقط الکترون هایی که مستقیماً در لبه ظرفیت هستند می توانند تعامل کنند و باعث جذب شوند. با افزایش انرژی جذب نیز افزایش می یابد و مقدار بیشینه خود می رسند. مقادیر لبه جذب و بیشینه در ناحیه مرئی با توجه به شکل (۴-۲۰) در جدول ۴-۱۸ آورده شده است. قله ها در نمودارهای ضریب جذب متناسب با قله ها در بخش موهومی تابع دی الکتریک است.

جدول ۴-۱۸: لبه جذب و بیشینه جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

	لبه جذب		بیشینه جذب اپتیکی			
	راستای x	راستای z	$\alpha_x(10^5/\text{cm})$	E(eV)	$\alpha_z(10^5/\text{cm})$	E(eV)
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	1.81	1.81	6.5	3.6	5.5	3.6
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	1.24	1.24	4.7	3.18	3.9	2.93
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.64	1.64	6.8	3.6	6.4	3.6
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	1.15	1.15	3.5	2.92	5.5	3.1



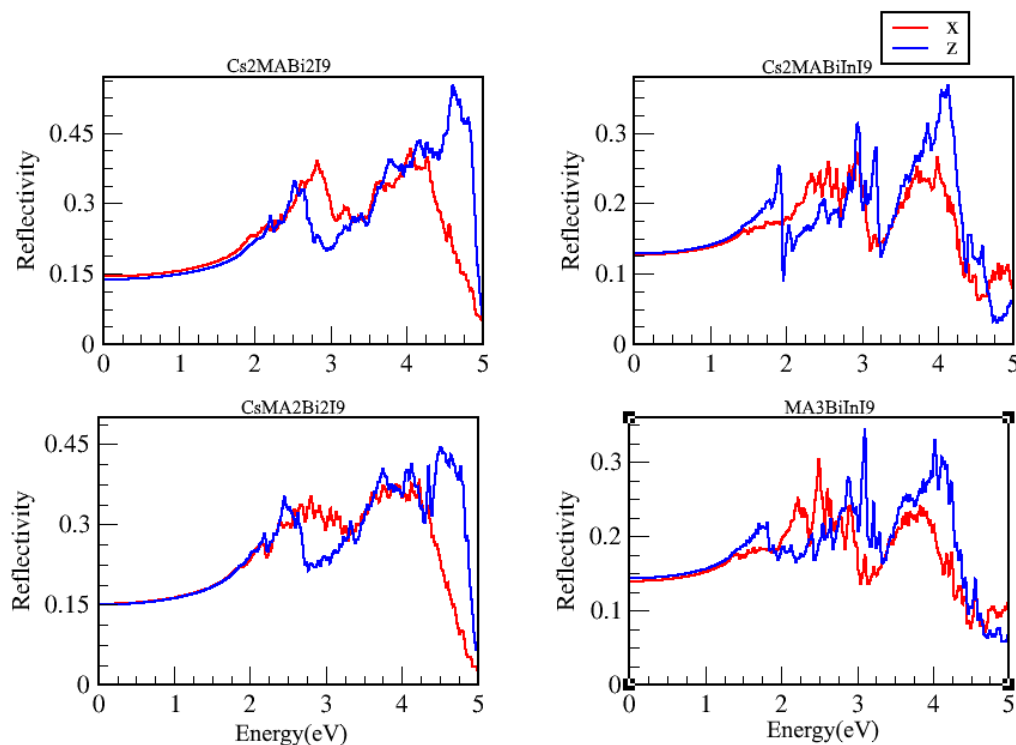
شکل ۴-۲۰: طیف جذب اپتیکی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=0,1$

۴-۵-۴ بازتابندگی

ضریب بازتاب در فرکانس پلاسما به بیشترین مقدار خود می‌رسد که کاهش جذب را به همراه دارد و با کاهش ویژگی‌های فلزی بازتابندگی نیز کاهش می‌یابد. هرچه شدت نمودار بازتابش کمتر باشد گذارهای اپتیکی بیشتری در ساختار رخ می‌دهد. افزودن ناخالصی به ساختار اصلی در سایت‌های B باعث کاهش سطح زیرمنحنی و ارتفاع قله‌های بازتابندگی می‌شود.

جدول ۴-۱۹: بیشینه ضریب بازتاب ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$

	بیشینه ضریب بازتاب			
	R_x	E(eV)	R_z	E(eV)
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	0.31	2.82	0.34	2.5
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	0.27	2.93	0.31	2.93
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	0.35	2.8	0.35	2.45
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	0.3	2.4	0.34	3.1



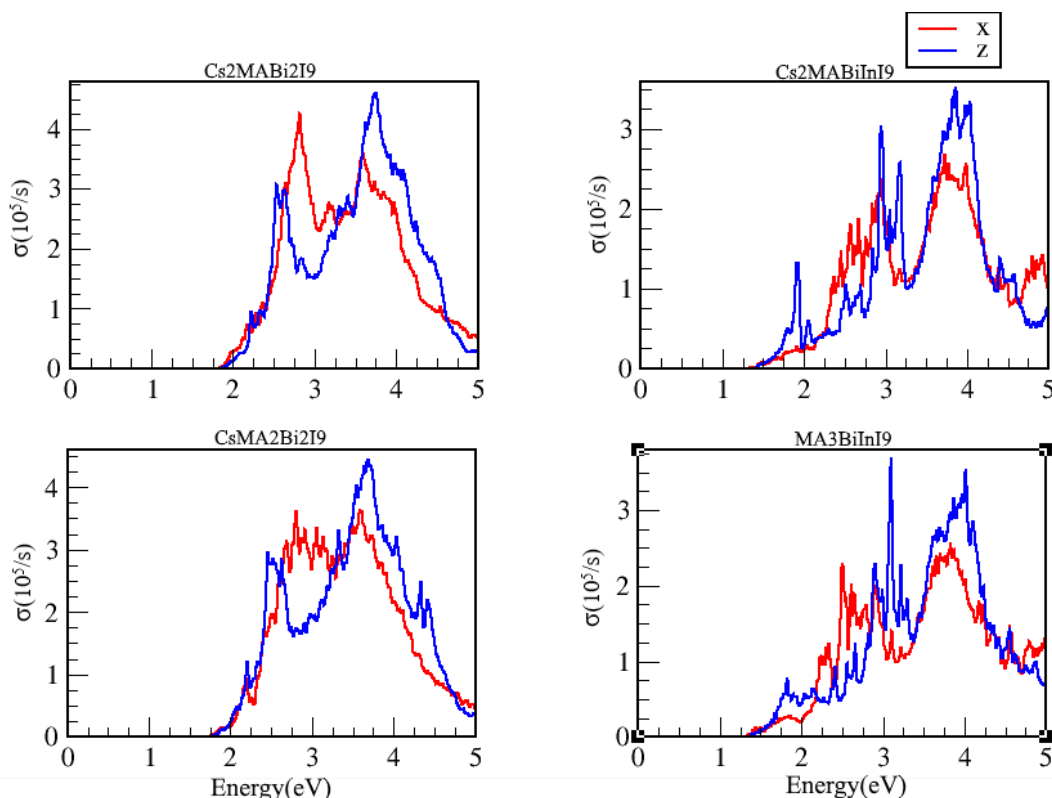
شکل ۴-۲۱: طیف بازتابندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$

۵-۵-۴ رسانندگی

برانگیختگی الکترون از حالت اشغال شده نوار ظرفیت به حالت اشغال نشده نوار رسانش توسط جذب فوتون است که قله‌ها در رسانندگی مشابه بخش موهومی تابع دی‌الکتریک و همچنین ضریب خاموشی است. بیشینه مقدار در طیف رسانندگی در جدول (۴-۲۰) آمده است.

جدول ۴-۲۰: بیشینه رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$

	بیشینه رسانندگی			
	$C_x(10^5/\text{s})$	$E(\text{eV})$	$C_z(10^5/\text{s})$	$E(\text{eV})$
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	4.2	2.81	3	2.5
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	2.4	2.93	3	2.94
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	3.6	2.8	2.9	2.4
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	2.2	2.5	3.6	3



شکل ۴-۲۲: طیف رسانندگی ترکیب $\text{Cs}_{3-x}\text{MA}_x\text{Bi}_{2-y}\text{In}_y\text{I}_9$ برای $x=1,2,3, y=1$

۴-۶ نتیجه‌گیری کلی

پایداری و غیرسمی بودن مواد جاذب فعال در سلول خورشیدی از جمله عوامل کلیدی موثر بر تجاری سازی آنهاست. امروزه پروسکایت های هالید فلزی سه تایی توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است زیرا سمیت کمتر و پایداری بهتری نسبت به پروسکایت های هالید سرب دارد اما مشکل اصلی آن ها گاف بزرگ آن هاست. در این پایان نامه که محاسبات با استفاده از نظریه تابع چگالی DFT و تقریب شیب تعمیم یافته GGA و تابعی BLYP انجام شده است. به منظور شناخت بیشتر خصوصیات ماده به بررسی خواص و ویژگی های الکترونی و اپتیکی پروسکایت های مبتنی بر بیسموت به عنوان لایه های جاذب با فرمول شیمیایی $A_3Bi_2X_9$ و ترکیب ناخالصی سزیم Cs و متیل آمونیوم MA در سایت A و کاتیون سه ظرفیتی ایندیوم In به همراه Bi که به منظور مهندسی گاف نواری برای رسیدن به گاف نواری مناسب برای سلول های خورشیدی انجام شده است، پرداختیم. دلیل استفاده از این ترکیب به عنوان هدف پایان نامه خواص فیزیکی منحصر به فردی مانند غیرسمی بودن، پایین بودن هزینه ساخت، پایداری و تنظیم پذیری گاف نواری در این نوع ترکیبات است. در بررسی خواص الکترونی، ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و چگالی حالت های جزئی آورده شده اند. برای بهتر دیده شدن ترازهای نزدیک تراز فرمی، نمودار های چگالی حالت های کلی در بازه -3 و 3 و چگالی حالت های جزئی در بازه -2 و 2 رسم شدند. همانطور که در این بخش بحث شد با افزودن ایندیوم، ترکیب فعالیت بیشتری در ناحیه مرئی نسبت به ساختارهای خالص نشان می دهد که سبب جابجایی نوار رسانش و باریک شدن نوار ممنوعه می شود. آنطور که مشاهده می شود این در حالی است که ترکیب Cs, MA در سایت A سبب کاهش گاف نواری نمی شود.

از آنجایی که گاف نواری مناسب برای سلول خورشیدی گاف نواری مستقیم حدود 1.4 و گاف نواری غیر مستقیم 1.1 الکترون ولت است بهترین انتخاب از نظر گاف نواری باید ماده ای باشد که گافی نزدیک به این محدوده دارد.

در بررسی خواص اپتیکی درمورد ثابت‌های اپتیکی مثل بخش حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست و خاموشی، جذب اپتیکی، بازتابندگی و هم‌چنین رسانندگی بحث شد که داده‌ها برای این طیف‌ها و ثابت‌های اپتیکی در ناحیه مرئی حدود ۱.۶-۳.۵ الکترون‌ولت به دلیل اهمیت این ناحیه برای سلول‌های خورشیدی رسم شدند. برای یک سلول خورشیدی خوب با توجه به ثابت‌های اپتیکی باید ضریب جذب بالاتر و ضریب شکست و ضریب بازتاب پایین‌تر در ناحیه مرئی را دارا باشند تا سلول خورشیدی کارایی بهتری داشته باشد. افزودن ایندیوم به جای بیسموت با غلظت ۰.۵ و ۱ در ترکیب علاوه بر کاهش گاف باعث کاهش ضریب شکست و بازتاب می‌شود و این در حالی است که ضریب جذب که جزو شاخصه مهم سلول خورشیدی خوب محسوب می‌دهد را کاهش می‌دهد اما جایگزینی متیل آمونیوم به جای سزیم با غلظت ۱ و ۲ گاف را افزایش می‌دهد با این حال تاثیر بسزایی در افزایش ضریب جذب نمونه دارد و ضریب شکست و بازتاب را کاهش می‌دهد. با توجه به ضریب جذب بالا برای سلول خورشیدی ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ و $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$ بهترین عملکرد را نشان می‌دهد.

(مقادیر به رنگ قرمز در جدول ۴-۲۱ مقادیر موردنظر برای پارامترهای سلول خورشیدی کارآمد را از خود نشان می‌دهند).

جدول ۴-۲۱: گاف نواری-ثابت دی الکتریک-ضریب شکست-ضریب بازتاب و ضریب جذب ساختارهای مورد مطالعه در این پژوهش

	$E_g(\text{eV})$	ϵ_0		$n(\omega)$		R		$\alpha(\omega) \times 10^5/\text{cm}$	
		x	z	x	z	x	z	x	z
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.51 (in)	4.77	4.59	3.51	3.46	0.37	0.36	4	5.5
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	1.6 (d)	5.4	5.34	3.44	3.43	0.37	0.4	5	5
$\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.66 (in)	4.7	4.82	3.41	2.37	0.35	0.4	4	5.7
$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.33 (in)	6.86	7.08	3.92	3.83	0.39	0.4	5.8	6.9
$\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{I}_9$	0.96 (in)	4.52	4.21	1.62	2.7	0.33	0.49	4.8	7.1
$\text{Cs}_3\text{BiInI}_9$	1.07 (in)	4.49	4.28	1.37	1.92	0.29	0.38	4.1	4
$\text{Cs}_3\text{BiInBr}_9$	0.41 (in)	4.16	4.96	3.1	2.87	0.31	0.33	4.2	4.3
$\text{Cs}_2\text{MABi}_2\text{I}_9$	1.65 (in)	4.95	4.74	3.42	3.04	0.31	0.34	6.5	5.5
$\text{Cs}_2\text{MABiInI}_9$	1.13 (in)	4.43	4.48	2.81	3.07	0.27	0.31	4.7	3.9
$\text{CsMA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$	1.52 (in)	5.16	5.12	3.3	3.4	0.35	0.35	6.8	6.4
$\text{MA}_3\text{BiInI}_9$	1.04(in)	4.8	4.92	3.08	2.9	0.3	0.34	3.5	5.5

۴-۷ پیشنهادات برای ادامه کار

- ۱- به نظر می رسد که آلایش ایندیوم در جایگاه بیسموت می تواند گاف ار کاهش و برای ساختار $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ پیشنهاد میکنم که از افزودن ایندیوم به بیسموت به منظور کاهش گاف انرژی و بهبود خواص اپتیکی بخصوص ضریب جذب استفاده شود.
- ۲- بهتر است که روی آلایش ساختار $\text{Cs}_3\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{I}_9$ با غلظت های کمتر در حدود ۱۲٪ کار شود .
- ۳- چون ما روی ساختارهای بلوری سلول خورشیدی پروسکایت کار کردیم بهتر است که روی ساختارهای دو بعدی این ترکیب ها هم کار شود .

- [1] Kamat P. V. 2007," Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion", The Journal of Physical Chemistry C. 111, 2834-2860
- [2] Li C., Liu M., Pschirer N. G., Baumgarten M., and Müllen K., 2010," Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics", Chemical Reviews. 110, 6817-6855
- [3] <https://blog.faradars.org>
- [4] <http://www.econologie.com>
- [5] A. E. Becquerel, 1839,"Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques", Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, vol. 9, pp. 145-149.
- [6] The Nobel Prize in Physics 1921. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2022.Mon. 3 Jan 2022. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1921/summary/>>
- [7] C. Fritts, 1885'On the Fritts selenium cell and batteries', Van Nostrands Engineering Magazine 32, pp. 388–395.
- [8] W.G. Adams, R.E.Day, 1957 ,"The action of light on selenium". Proc R Soc A25, 113(1877)
- [9] G.L. Pearson, D.M. Chapin, C.S. Fuller, (AT&T) Receive patent US2780765, Solar Energy Converting Apparatus
- [10] William Shockley and Hans J. Queisser, 1961."Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", Journal of Applied Physics, Volume 32, pp. 510-519
- [11] Y. Masatomo, A. Roushown,"Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO_3 ", Solid State Ionics, Vol. 180, pp. 120-129, 2009 .
- [12] M. D. Graef and M. McHenry, 2007 ,"Structure of materials: an introduction to crystallography", diffraction and symmetry, Cambridge University Press.
- [13] Wells H. L. 1893, "Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide", Z. Anorg. Chem. 3, 195–210. 10.1002/zaac.18930030124
- [14] Weber D. 1978, "a Pb (II)-System with Cubic Perovskite Structure". Z. Naturforsch. B 1978, 33, 1443–1445. 10.1515/znb-1978-1214.
- [15] Kojima, Akihiro; Teshima, Kenjiro; Shirai, Yasuo; Miyasaka, Tsutomu 2009. "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells". Journal of the American Chemical Society. 131 (17): 6050–6051.

- [16] Im, Jeong-Hyeok; Lee, Chang-Ryul; Lee, Jin-Wook; Park, Sang-Won; Park, Nam-Gyu 2011. "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell". *Nanoscale*. 3 (10): 4088
- [17] Yin W-J, Shi T, & Yan Y ,2014,"Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters* 104(6):063903
- [18] 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
- [19] V.Goldschmidt,1926, "Die gesetze der krystallochemie,"*Naturwissenschaften*, vol.14, pp.477-485 ,
- [20] Goldschmidt, V. M. 1927, "Crystal Structure and Chemical Combination". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60, 1263-1296.
- [21] Slavney, A.H.; Hu, T.; Lindenberg, A.M.; Karunadasa, H.I. 2016,"A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications". *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2138–2141
- [22] Bhunia, H.; Chatterjee, S.; Pal, A.J. 2018,"Band Edges of Hybrid Halide Perovskites under the Influence of Mixed-Cation Approach: A Scanning Tunneling Spectroscopic Insight". *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 4351–4358
- [23] Singh, T.; Kulkarni, A.; Ikegami, M.; Miyasaka, T.2016," E_ect of electron transporting layer on bismuth-based lead-free perovskite (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ for photovoltaic applications". *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 14542–14547.
- [24] Kim, S.-Y.; Yun, Y.; Shin, S.; Lee, J.H.; Heo, Y.-W.; Lee, S. 2019, "Wide range tuning of band gap energy of A₃B₂X₉ perovskite-like halides". *Scr. Mater.* 166, 107–111.
- [25] Lehner,A.J.; Fabini,D.H.; Evans,H.A.;Hébert,C.-A.; Smock, S.R.;Hu, J.;Wang,H.; Zwanziger, J.W.; Chabiniy,M.L.; Seshadri, R. 2015, "Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite": Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chem. Mater.* 27, 7137–7148.
- [26] Shannon, R. 1976,"Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 32,751–767.
- [27] Pauling, L. 1960."The Nature of the Chemical Bond" Cornell University Press: Ithaca, NY,
- [28] Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi , 2016,"Organic–Inorganic Perovskites:

Structural Versatility for Functional Materials Design”, Chemical Reviews.

[29] Borriello, I.; Cantele, G.; Ninno, D. 2008, “Ab initio Investigation of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Based on Tin Halides”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 77, 235214.

[30] Miller, N.C.; Bernechea, M.2018,” Research Update: Bismuth based materials for photovoltaics”. *APL Mater.* 2018,6, 84503.

[31] Park, B.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E.M.J. 2015,”Bismuth based hybrid perovskites $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A: methylammonium or cesium) for solar cell application”. *Adv. Mater.* 2015,27, 6806–6813

[32] Ghosh, B.; Wu, B.; Mulmudi, H.K.; Guet, C.; Weber, K.; Sum, T.C.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N. 2018,”Limitations of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ as lead-free photovoltaic absorber materials”. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 35000–35007.

[33] Öz, S.; Hebig, J.-C.; Jung, E.; Singh, T.; Lepcha, A.; Olthof, S.; Jan, F.; Gao, Y.; German, R.; van Loosdrecht, P.H.M.2016,”Zero-dimensional $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite for optoelectronic applications”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2016,158, 195–201

[34] Jain, S.M.; Phuyal, D.; Davies, M.L.; Li, M.; Philippe, B.; De Castro, C.; Qiu, Z.; Kim, J.; Watson, T.;Tsoi, W.C. 2018,”An efective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability”. *Nano Energy* 2018, 49, 614–624

[35] Sun, S.; Tominaka, S.; Lee, J.-H.; Xie, F.; Bristowe, P.D.; Cheetham, A.K. 2016, “Synthesis,crystal structure, and properties of a perovskite-related bismuth phase, $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ”. *APL Mater.* 4, 31101

[36] Lan, C.; Liang, G.; Zhao, S.; Lan, H.; Peng, H.; Zhang, D.; Sun, H.; Luo, J.; Fan, P. 2019.”Lead-free formamidinium bismuth perovskites $(\text{FA})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ with low bandgap for potential photovoltaic application”. *Sol. Energy* 2019, 177, 501–507

[37] K. K. Bass, L. Estergreen, C. N. Savory, J. Buckeridge,D. O. Scanlon, P. I.Djurovich, S. E. Bradforth, M. E.Thompson and B. C. Melot,2017,” Vibronic Structure in Room Temperature Photoluminescence of the Halide Perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ” *Inorg. Chem*, 56, 42-45.

[38] M. Leng, Z. Chen, Y. Yang, Z. Li, K. Zeng, K. Li, G.Niu, Y. He, Q. Zhou and J. Tang, *Angew.* 2016,”Lead-free, blue emitting bismuth halide perovskite quantum dots”.*Chem. Int.Edit.*, 55, 15012-15016

- [39] Jeon, J.; Eom, T.; Lee, E.; Kim, S.; Kim, S.; Hong, K. H.; Kim, H. 2017, "Polymorphic Phase Control Mechanism of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Engineered by Dual-Site Alloying". *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (17), 9508–9515.
- [40] Yu, B.-B.; Liao, M.; Yang, J.; Chen, W.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Duan, T.; Yao, W.; Wei, S.-H.; He, Z. 2019, "Alloy-Induced Phase Transition and Enhanced Photovoltaic Performance: The Case of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9-x\text{Br}_x$ Perovskite Solar Cells". *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 8818–8825.
- [41] امیرمسعودشکری ، ۱۳۹۶، مطالعه تنظیم گاف انرژی ساختار پروسکایتی آل-ی- معدنی
- [42] R. M. Martin. 2004, "Electronic structure: basic theory and practical methods", Cambridge University Press, Cambridge (UK).
- [45] Hohenberg, P., & Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864
- [44] P. Hohenberg and W. Kohn, 1964. "Inhomogeneous Electron Gas. ", *Phys. Rev. B*, 136, pp .864
- [45] R. M. Dreizler, and E. K. U. Gross. 1990, "Density Functional Theory", Springer Verlag, Berlin
- [46] Sholl, D., & Steckel, J. A. 2011. "Density functional theory: a practical introduction". John Wiley & Sons
- [47] J. P. Perdew and Y. Wang, 1992. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. ", *Phys. Rev. B*, 45, pp.13244
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, 1997. "Generalized Gradient Approximation Made Simple"., *Phys. Rev. Lett*, 77, pp .3865
- [49] Martin, R.M., 2004. "Electronic structure: basic theory and practical methods." Cambridge University Press
- [50] Lin, Y., et al., 2012. "Aqueously dispersed silver nanoparticle-decorated boron nitride nanosheets for reusable, thermal oxidation-resistant surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) devices". *ACS applied materials & interfaces*, 4(2): p. 1110-1117
- [51] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, Burke, and Ernzerhof reply, 1998. *Physical Review Letters*, 1998. 80(4): p. 891
- [52] Pazoki, M.; Johansson, M. B.; Zhu, H.; Broqvist, P.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J., 2016, "Bismuth Iodide Perovskite Materials for Solar Cell Applications: Electronic Structure, Optical Transitions, and Directional Charge Transport". *J Phys Chem*

C 2016, 120, 29039-29046

[53] Chantalle J. Krajewska, Seán R. Kavanagh, 2021, "Enhanced visible light absorption in layered Cs₃Bi₂Br₉ through mixed-valence Sn(II) / Sn(IV) doping, Chemical Science issue 44

[54] Sun, S. et al. 2016, "Synthesis, crystal structure and properties of a perovskite-related bismuth phase", (NH₄)₃Bi₂I₉. APL Mater. 4, 031101

[55] Kim, J.; Lee, S. H.; Chung, C. H.; Hong, K. H. 2016, "Systematic Analysis of the Unique Band Gap Modulation of Mixed Halide Perovskites". Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18 (6), 4423–4428.

[56] park J-G, Hong K-H. 2021. "Dual-Site Compositional Engineering of Bismuth-Based Halide", J. Phys. Chem. C 2021, 125, 13138–13145 Perovskites for Stable and Efficient Lead-free Solar Cells

[57] D. Errandonea, R. Boehler, and M. Ross, 1985, Phys. Rev. B 31, 012108 (2002); H. L. Skriver, Phys. Rev. B 31, 1909.

[58] R.D. Shannon, J. Appl. Phys. 73, 348.

[59] M. S. Dresselhaus, 2001, "Solid state physics, Part II, Optical Properties of Solids"

[60] Mason, J. VUV, 2001, "optical absorption and energy loss spectroscopy of chlorine Nitrate", Elsevier Science B 205.

[61] L. Ward, 1998, "The Optical Constants of Bulk Materials and Films" Iop Publishing co.

[62] John R. Reitz, Frederick J. Milford, Robert W. Christy. 1960, "Foundations of Electromagnetic Theory" Addison-Wesley Publishing Company

[63] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, 2010, "Fundamentals of Semiconductors"

[64] C. Kittel, 2004, "Introduction to solid state Physics", 8th Edition

[65] F. Wooten, 1972. "optical properties of solids", Academic press, New York

[66] C.M.I. Okoye. 2003, "First principles study of the electronic and optical properties of zincblende zinc selenide" Physica B. 337-1-9

[67] Victor Antonov. Bruce Harmon. Alexander Yaresko. 2004, "Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids" Kluwer Academic Publishers; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, chapter 1

[68] J. R. Reitz, 1955, "Methods of one electron theory of solids", solid state Phys 1, 1

[69] Ashcroft. Neil W. 1976, "Solid state physics", The Drude theory of Metals. 1-25

[70] Jasprit Singh, 2003. "Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology", University of Michigan, McGraw-Hill, Inc, chapter 2

Abstract

With the introduction of solar cells and the photovoltaic properties of the world, it began a wide range of activities to provide energy for the use of sunlight. One group of these solar cells is perovskite solar cells. Lead-based solar cells are very efficient, but due to the toxicity of lead, many non-toxic solar cells have been introduced. Accordingly, in this study, we introduced lead-free perovskite solar cells, bismuth-based solar cell .

Bismuth, which is one of the metal elements of the fifth group and has a similar structure to Pb^{2+} in terms of electron arrangement with one more electron difference in P orbital and ionic radius ($\text{Pb}^{2+} = 1.19 \text{ \AA}$, $\text{Bi}^{3+} = 1.03 \text{ \AA}$), therefore makes it possible to In the crystal structure, halide perovskites act to manipulate optical properties and are a good substitute for lead. The structure of $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ is that the monovalent cation A consists of Cs^+ , MA^+ and the trivalent cation Bi^{3+} , Sb^{3+} and the monovalent halide I^- , Br^- , Cl^- , which in this study using the theoretical method of density function (DFT) and GGA approximation with The SIESTA computational code studies optical properties such as dielectric function, refractive index, absorption, reflectance, and conductivity, as well as electronic properties such as band structure, DOS and PDOS , Lattice constant of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ structures and Replacement of methyl ammonium at site A and indium at site B for band gap engineering adding indium reduces the band gap and MA increases the band gap, but at the same time improves the optical properties, especially the optical absorption of the structure.

Keywords : solar cell, perovskite, bismuth, band gap engineering, optical properties, electronic properties, DFT, GGA



Shahrood University of
Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc.Thesis in Nano Physics

Study of optical and electronic properties of absorbing layers of bismuth-based perovskite solar cells

By:
Mohadese Anavi

Supervisor:
Dr. Tayebah Movlaroooy

February 2021