بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

ناهمسانگردی خصوصیات اپتیکی در بلورهای پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$

محدثه صفاری خمیرانی، میثم باقری تاجانی، حمید رحیم پور سلیمانی

آزمایشگاه نانوفیزیک محاسباتی،گروه فیزیک

دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

چکیده - خواص اپتیکی بلور پروسکایت$CH_3NH_3PbI_3$ در سه فاز مکعبی، تتراگونال و اورتورومبیک در چهارچوب نظریه تابعی چگالی(*DFT*)و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته(*GGA*) بررسی شده است. قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست و ضریب جذب مورد محاسبه قرارگرفته اند. نتایج به دست آمده نشان می دهد که از لحاظ اپتیکی، بلور پروسکایت در فازهای اورتورومبیک و تتراگونال، یک محیط ناهمسانگرد می باشد که خاصیت ضریب شکست مضاعف از خود نشان می دهند. فاز مکعبی در ناحیه نور مرئی ضریب جذب بهتری نسبت به دو فاز دیگر دارد.

کلید واژه- پروسکایت، تابع دی الکتریک ، خصوصیات اپتیکی، ناهمسانگردی

Anisotropy of optical properties in the $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite crystals

Mohaddeseh Saffari Khomeirani, Meysam Bagheri Tajani, Hamid Rahimpour Soleimani

Computational Nanophysics Laboratory (CNL), Department of Physics,

University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract- Optical properties of perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ are investigated in three cubic, tetragonal and orthorhombic phases. Using density functional theory and with GGA approximation, the real and imaginary parts of dielectric function, refractive index and absorption coefficient are computed. The results show that optically the perovskite is an anisotropic material in two orthorhombic and tetragonal phases that show birefringence property. Cubic phase has a better absorption coefficient than the two other phases in visible region.

Keywords: Anisotropy, Dielectric function, Optical properties, Perovskite

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

مقدمه

پروسکایت های هیبریدی آلی-غیرآلی امروزه در زمینه ی فتوولتاییک بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. سلول های خورشیدی پروسکایتی به دلیل فرایند ساخت آسان، قیمت پایین و انعطاف پذیر بودن با سرعت بالایی در صنعت انرژی خورشیدی در حال رشد هستند. این سلول ها نسل سوم سلول های خورشیدی را شامل می شوند که می توانند بهره سلول های خورشیدی رنگدانه ای را افزایش دهند[1] این ماده به عنوان جاذب نور در سلول های خورشیدی استفاده می شود که در آن اکسیتون ها تولید شده و می توان از آن به عنوان ماده انتقال دهنده الکترون و حفره استفاده نمود. درواقع $CH_3NH_3PbI_3$ یک ترکیب نیمه هادی دو حامله[1] است[2]. پروسکایت ها دارای خواص منحصر بفردی از جمله جذب اپتیکی بالا و انتقال دهندگی مناسب حامل های بار می باشند. بازده این سلول ها به سرعت افزایش چشمگیری یافت به طوری که در سال ۲۰۰۹ بازده ۳/۸ ٪[3]، سال ۲۰۱۳ مقدار ۱۶/۲٪[4]، سال ۲۰۱۴، ۱۹/۳٪ [4] و سرانجام مقدار ۲۰/۱ بازده گزارش شد[5]. از لحاظ نظری بیشینه بازده این نوع از سلول ها با ضخامت یک میکرون ۲۶٪ می باشد که نشان دهنده ی قابلیت بالای تجاری سازی آنها است. این بازده بالا به مواردی مربوط می شود که عبارتند از: ساختار باند و انرژی گاف مناسب که موجب می شود طیف وسیعی از نور خورشید توسط این ماده جذب شود[6,7]، طول نفوذ نسبتا بالای اکسیتون ها که بیشتر از یک میکرومتر می باشد[8]، تحرک پذیری نسبتا بالای حامل های بار[6,9] و حساسیت کم به نقص های موجود[6,10]. پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ اولین بار در سال ۱۹۷۸ توسط وبر[2] سنتز شد[11]. هر کاتیون Pb^{2+} توسط شش آنیون I^- احاطه شده است تا یک Octahedral(PbI_6) را بسازد. هر کاتیون CH_3NH3^+ در مرکز چهار PbI_6 قرار گرفته و با ۱۲یون منفی برهم کنش می کند. نتایج نشان می دهد که تقارن و ساختار پروسکایت به شدت به دما وابسته است [11].در دماهای کم فاز اورتورومبیک با گروه تقارنی pnma، در دماهای بالاتر از K° ۱۶۱/ ۴ فاز تتراگونال با گروه تقارنی I4/m و در دماهای بالاتر از ۳۳۰K فاز مکعبی ساده با گروه pm3m ظاهر می گردد. علت این گذارهای فازی این است که کاتیون متیل آمونیوم به صورت یک دوقطبی الکتریکی است که برای جهتگیری و چرخش در داخل بلور پروسکایت نیاز به انرژی حدود ۱۵ میلی الکترون ولت دارد[12]. در دماهای پایین در فاز اورتورومبیک مولکول متیل آمونیوم جهتگیری معینی دارد اما با افزایش دما و افزایش انرژی مولکول، به دلیل اینکه مانعی درمقابل حرکت و چرخش آن وجود ندارد شروع به چرخش کرده و به دلیل تغییر نیروی بین اتم ها و یون ها، زاویه هشت وجهی ها تغییر کرده و درنتیجه گذارهای فاز رخ می دهد. در دماهای بالا که ساختار در فاز مکعبی قرار دارد چرخش متیل آمونیوم سریع است و نمی توان جهت مشخصی برای آن درنظر گرفت. از لحاظ تجربی فقط می توان بلور را در حالت اورتورومبیک یعنی دمای بسیار کم بررسی کرد. این تغییرات فاز موجب تغییر در ثابت های شبکه و انرژی گاف و خواص الکتریکی و اپتیکی ماده می شود، به همین منظور خواص اپتیکی این ترکیب در سه فاز مکعبی، تتراگونال و اورتورومبیک بررسی و مطالعه شده است.

روش انجام محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. برای بررسی خواص اپتیکی، ابتدا ساختارها به وسیله ی نرم افزار محاسباتی کوانتوم اسپرسو[13] با درنظر گرفتن مش فضای k(8*8*8) و تقریب VDW-DF-OB86 بهینه شده و ساختار نواری و مقادیر گاف به دست آمده اند. ثابت های شبکه و مقادیر گاف انرژی مربوط به این سه فاز در جدول(۱) نشان داده شده است. محاسبه خصوصیات اپتیکی ساختار به وسیله ی نرم افزار سیاستا و با استفاده از تقریب GGA-PBE انجام شده است. با استفاده از قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ثابت های اپتیکی ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضریب جذب به ترتیب طبق معادلات (۱) تا (۳) محاسبه شده اند.

$$n(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)+\sqrt{{\varepsilon_1}^2(\omega)+{\varepsilon_2}^2(\omega)}}\right) \qquad (۱)$$

[۱] Ambipolar
[۲] Weber

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]

$$k(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)-\sqrt{\varepsilon_1^{\,2}(\omega)+\varepsilon_2^{\,2}(\omega)}}\right) \quad (۲)$$

$$\alpha(\omega)=\frac{2Ek(\omega)}{\hbar c}q \quad (۳)$$

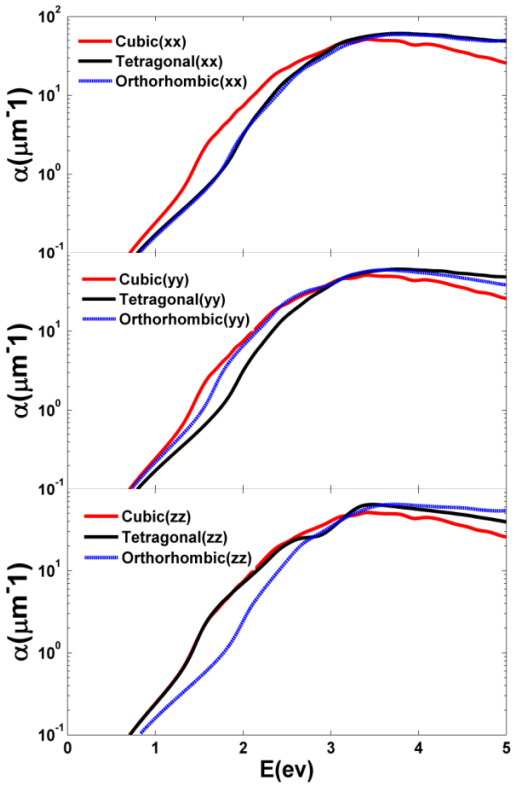
ε_1 , ε_2 قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، E ,ħ ,c, q به ترتیب انرژی، ثابت پلانک، سرعت نور و مقدار بار الکترون می باشند.

جدول(۱)-مقادیر ثابت های شبکه و گاف انرژی در سه فاز

فاز	مکعبی	تتراگونال	اورتورومبیک
a(°A)	6.31	8.70	8.40
b(°A)	6.31	8.70	12.72
c(°A)	6.31	12.56	9.03
E_g(ev)	1.6	1.5	1.7

نتایج

شکل ۱ ضریب جذب مربوط به سه فاز را در سه راستای x,y وz نشان می دهد. در هر سه راستا با افزایش انرژی از انرژی گاف، ضریب جذب افزایش می یابد. جذب ناچیزی در انرژی های کمتر از انرژی گاف دیده می شود که قابل چشم پوشی است. در راستای x ضریب جذب فازهای تتراگونال و اورتورومبیک مشابه هم و متفاوت از فاز مکعبی است. در هر سه راستا برای هر سه فاز، ماکزیمم مقدار ضریب جذب در در انرژی حدود 3.5ev مشاهده می شود، در انرژی های کمتر از این مقدار که ناحیه نور مرئی از طیف نور خورشید می باشد فاز مکعبی ضریب جذب بهتری از دو فاز دیگر دارد اما در انرژی های بلاتر از آن که طیف فرابنفش را شامل می شود ضریب جذب فاز مکعبی کمتر از دو فاز دیگر است. در راستای y در ناحیه نور مرئی ضریب جدب فاز اورتورومبیک از تتراگونال بیشتر و در ناحیه فرابنفش کمتر از آن است اما در راستای z عکس این قضیه صادق است. همانطور که از شکل مشخص است ضریب جذب در راستاهای مختلف در فاز اورتورومبیک و تتراگونال متفاوت می باشد درنتیجه بلور پروسکایت در این دو فاز ناهمسانگردی در خصوصیات اپتیکی از خود نشان می دهد اما فاز مکعبی در هر سه راستا ضریب جذب مشابهی دارد که نشان دهنده ی یک محیط همسانگرد است.



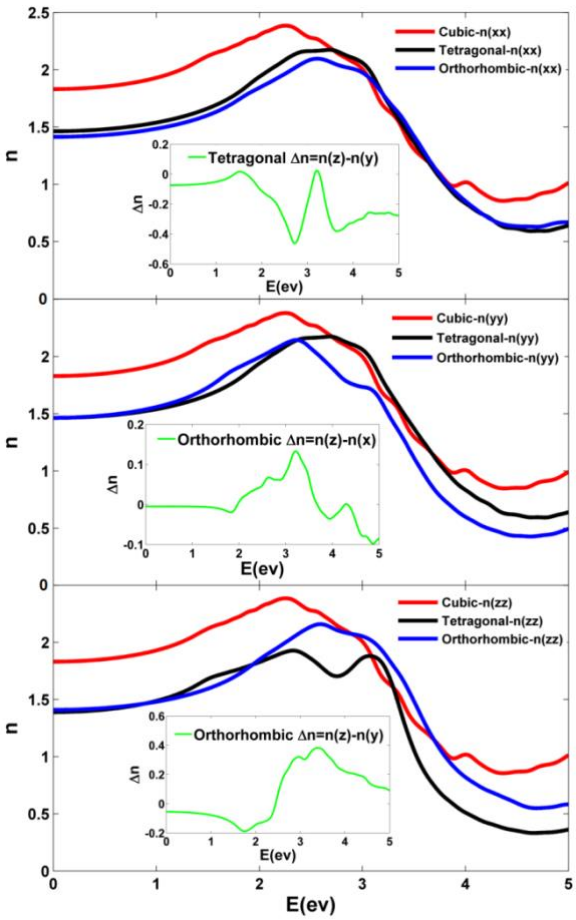
شکل۱-ضریب جذب برحسب انرژی در سه فاز مختلف

شکل ۲ ضریب شکست مربوط به سه فاز را نشان می دهد با توجه به نتایج به دست آمده ضریب شکست فاز مکعبی از دو فاز دیگر بیشتر بوده و در هر سه راستا یکسان است اما در فازهای تتراگونال و اورتورومبیک در جهت های مختلف متفاوت و وابسته به جهت می باشد که نشان دهنده ی خاصیت ضریب شکست مضاعف در این دو فاز است. ماکزیمم ضریب شکست در فاز مکعبی در انرژی حدود ۲,۲ الکترون ولت واقع شده است که مکان و مقدار آن در توافق با کارهای نظری قبلی[14] و نتایج تجربی[15] است. ضریب شکست فاز مکعبی در انرژی صفر ۱,۸۵ می باشد که کمی متفاوت از فازهای دیگر است که مقدار نزدیک ۱,۵ دارند. دلیل پایین بودن ضریب شکست در ترکیبات پروسکایت پایین بودن ظرفیت شیمیایی اتم هالید می باشد. نتایج به دست آمده در توافق خوبی با نتایج تجربی است[14] پیک هایی که در ضریب جذب در نتایج تجربی در انرژی های حدود ۲,۵ الکترون ولت دیده شده اما در این مقاله به صورت برآمدگی مشخص شده است به دلیل اثرات و سهم اکسیتون ها می باشد که ما آن را درنظر نگرفته ایم. دلیل بالا بودن جذب لبه باند در پروسکایت های هیبریدی آلی-غیرآلی گاف

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]

نواری مستقیمی است که این ترکیبات دارند.



شکل۲- ضریب شکست برحسب انرژی در سه فاز مختلف

در شکل۲ نمودارهای Δn بر حسب انرژی، نشان‌دهنده‌ی میزان شکست مضاعف در فازهای تتراگونال و اورتورومبیک می‌باشند، که نمایانگر دوشکستی‌بودن فاز تتراگونال و سه‌شکستی‌بودن فاز اورتورومبیک است. همچنین قسمت‌های مثبت و منفی شکست مضاعف در نمودار نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

به دلیل اهمیت ترکیبات پروسکایت هیبریدی آلی-غیرآلی به عنوان ماده جاذب در سلول های خورشیدی برای تولید سلول های با بازده بالا و هزینه کم، خصوصیات اپتیکی این ساختارها در چارچوب نظریه تابعی چگالی در سه فاز مختلف بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که فاز مکعبی در ناحیه نور مرئی جذب بهتری نسبت به فازهای تتراگونال و مکعبی از خود نشان می دهد و یک محیط همسانگرد اپتیکی است. فازهای تتراگونال و اورتورومبیک خاصیت ضریب شکست مضاعف از خود نشان می دهند که خصوصیات اپتیکی در این فازها به جهت وابسته می باشد.

مراجع

[1] Y. Wang, T. Gould, J.F. Dobson, H. Zhang, H. Yang, X. Yao, and H. Zhao, “Density functional theory analysis of structural and electronic properties of orthorhombic perovskite CH 3 NH 3 PbI 3”. Physical Chemistry Chemical Physics, *16*(4), pp.1424-1429,2014.

[2] A.M. Leguy, J.M. Frost, A.P. McMahon, V.G. Sakai, W. Kockelmann, C. Law, X. Li, F. Foglia, A. Walsh, B.C. O’regan, and J. Nelson, “The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic-inorganic perovskite solar cells”. Nature communications, 6. 7124 ,2015.

[3] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka,”Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells”, Journal of the American Chemical Society, *131*(17), pp.6050-6051,2009.

[4] M.A. Green, A. Ho-Baillie, and H.J. Snaith, “The emergence of perovskite solar cells”, Nature Photonics, *8*(7), pp.506-514, 2014.

[5] National Renewable Energy Laboratory, Best research-cell efficiencies⟨www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg⟩.

[6] G.R. Berdiyorov, F. El-Mellouhi, M.E. Madjet, F.H. Alharbi, F.M. Peeters, and S. Kais, “Effect of halide-mixing on the electronic transport properties of organometallic perovskites”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 148, pp.2-10,2016

[7] W.J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, 20 “Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance”, Advanced Materials, 26(27), pp.4653-4658,2014.

[8] Y. Zhao, A.M. Nardes, and K. Zhu, “Solid-state mesostructured perovskite CH3NH3PbI3 solar cells: charge transport, recombination, and diffusion length”, The journal of physical chemistry letters, 5(3), pp.490-494,2014.

[9] D.J. Cole, A.W. Chin, N.D. Hine, P.D. Haynes, and M.C. Payne, “Toward ab initio optical spectroscopy of the Fenna–Matthews–Olson complex”, The journal of physical chemistry letters, 4(24), pp.4206-4212,2013.

[10] W.J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, :Unusual defect physics in CH3NH3PbI3 perovskite solar cell absorber”. Applied Physics Letters, 104(6), p.063903,2014.

[11] D. Weber, “CH3NH3PbX3, ein Pb (II)-System mit kubischer Perowskitstruktur/CH3NH3PbX3, a Pb (II)-System with Cubic Perovskite Structure”, Zeitschrift für Naturforschung B, 33(12), pp.1443-1445,1987.

[12] F. Brivio, A.B. Walker, and A. Walsh, “Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles”, APL Materials, 1(4), p.042111,2013.

[13] P. Giannozzi, et al J.Phys.:Condens.Matter, 21, 395502 (2009)

[14] G.R. Berdiyorov, A. Kachmar, F. El-mellouhi, M.A. Carignano, and M.E.A. Madjet, “Role of Cations on the Electronic Transport and Optical Properties of the Lead-Iodide Perovskite”, The Journal of Physical Chemistry C, 2016.

[15] M.A. Green, Y. Jiang, A.M. Soufiani, and A. Ho-Baillie, “Optical Properties of Photovoltaic Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites”, The journal of physical chemistry letters, 6(23), pp.4774-4785,2015.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]