

**ORIGINAL ARTICLE**

# Optical Properties of the $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X=Br or Cl) Double Perovskites Using Both Kohn-Sham and Green's Function Approaches

Asma Moradi<sup>1\*</sup>, Ali Mokhtari<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of  
Physic, Faculty of Science,  
Shahrekord University,  
Shahrekord, Iran.  
<sup>2</sup> Associate Professor,  
Department of Physic, Faculty of  
Science, Shahrekord University,  
Shahrekord, Iran.

**Correspondence**

Asma Moradi

Email: [asma.moradi6827@gmail.com](mailto:asma.moradi6827@gmail.com)

**How to cite**

Moradi, A. Mokhtari, A. (2024).  
Optical Properties of the  
 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  (X=Br or Cl) Double  
Perovskites Using Both Kohn-  
Sham and Green's Function  
Approachs, Optoelectronic, 7(1),  
9-18.

**ABSTRACT**

In the present work, the structural, electronic and optical properties of the lead-free double perovskites  $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  (X=Br or Cl) are analyzed in the framework of density functional theory approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) with the Abinit computational package. These compounds are good alternative to lead halide perovskites due to their good stability and non-toxicity. The optical excitations of the double perovskites are important due to their optimal band gap in the visible light spectrum and low excitonic binding energy. The optical properties including: absorption, refraction, extinction and reflection coefficients and loss function, are obtained using random phase approximation in the Kohn-Sham (RPA-KS) and Green's (RPA-GW) approaches. The results of the Green's function approach are in better agreement with the results of experimental works compared to the RPA-KS approach. In the visible region, there are not volume plasmons, and the amount of energy loss is low.

**KEYWORDS**

Double Perovskite, Solar Cell, Density Functional Theory, Optical Properties, Green's Function.

فصلنامه علمی  
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

## ویژگی‌های اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ( $\text{X}=\text{Br}$ or $\text{Cl}$ ) با دو رهیافت کوهن-شم و تابع گرین

اسماء مرادی<sup>1\*</sup>، علی مختاری<sup>2</sup>

## چکیده

در کار حاضر ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه بدون سرب با فرمول کلی  $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  ( $\text{X}=\text{Br}$  or  $\text{Cl}$ ) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از تقریب‌های چگالی موضعی (LDA) و شیب تعمیم یافته (GGA) توسط بسته محاسباتی اینیت بررسی شده است. این ترکیب‌ها با پایداری مناسب و عدم سمیت جایگزین خوبی برای پروسکایت‌های هالید سربی هستند. برانگیختگی‌های نوری پروسکایت‌های دوگانه به دلیل گاف نواری بهینه در محدوده نور مرئی و انرژی پیوند اکسیتونی کم، اهمیت دارد. ویژگی‌های اپتیکی شامل: ضرایب جذب، شکست، خاموشی و بازتاب و تابع اتلاف با استفاده از رهیافت‌های تقریب فاز تصادفی در کوهن-شم (RPA-KS) و گرین (RPA-GW) به دست آمده‌اند. نتایج در رهیافت تابع گرین در مقایسه با رهیافت کوهن-شم، تطابق بهتری با نتایج کارهای تجربی دارد. در ناحیه طیف نور مرئی، پلاسمون‌های حجمی وجود ندارند و میزان اتلاف انرژی کم است.

## واژه‌های کلیدی

پروسکایت دوگانه، سلول خورشیدی، نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های اپتیکی، تابع گرین.

1 دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.  
2 دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

نویسنده مسئول:

اسماء مرادی

رایانامه: asma.moradi6827@gmail.com

استناد به این مقاله:

اسماء مرادی، علی مختاری (1403). ویژگی‌های اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه  $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  ( $\text{X}=\text{Br}$  or  $\text{Cl}$ ) با دو رهیافت کوهن-شم و تابع گرین. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 7(1)، 9-18.

<https://jphys.journals.pnu.ac.ir>

**مقدمه**

روش‌های مختلف ساخته شده‌اند و پایداری شیمیایی بسیار خوبی از خود نشان داده‌اند [10]. همچنین پژوهش‌های قبلی نشان داده است که هر دو ترکیب دارای جذب نور در مناطق زرد و قرمز طیف نور مرئی بوده و در برابر تجزیه پایدار هستند. بنابراین؛ پتانسیل بالایی را برای استفاده به عنوان جاذب نوری دارند [10-11]. پروسکایت CABB به عنوان ساختار پرکاربرد تاکنون در آشکارسازهای اپتیکی، فتوکاتالیست‌ها، آشکارسازهای اشعه X، حسگرهای رطوبتی و سلول‌های خورشیدی استفاده شده است [12].

ویژگی اپتیکی این پروسکایت‌ها در بیش‌تر موارد در کارهای دیگران توسط تقریب‌های ذره مستقل و فاز تصادفی محاسبه شده است. اما تنها در موارد محدودی برای بررسی ویژگی اپتیکی ساختار CABB از تقریب تابع گرین بررسی شده است [13-15]. روش تابع گرین در عین حالی که به لحاظ رایانه‌ای وقت‌گیر و انجام محاسبات آن پرهزینه است اما نتایج حاصل سازگاری بهتری با تجربه دارد. به همین دلیل برای دو ساختار پرکاربرد CABB و CABC برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر از این تقریب استفاده کرده‌ایم. در این مقاله نتایج ویژگی‌های اپتیکی به‌دست آمده با استفاده از دو رهیافت RPA-KS [16] و RPA-GW [17-18] را با یکدیگر مقایسه می‌کنیم.

در ادامه توضیح مختصری از روش محاسباتی ارائه شده و سپس تجزیه و تحلیل نتایج ساختاری، الکترونی و اپتیکی و مقایسه با کارهای دیگران گزارش شده است.

**روش‌های شبیه‌سازی**

بهینه‌سازی و محاسبه ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب‌ها با استفاده از بسته محاسباتی اینینت [19] و به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) [20] انجام شده است. سهم انرژی تبادل-همبستگی با تقریب‌های چگالی موضعی (LDA) [21] و شیب تعمیم‌یافته (GGA) [22] محاسبه شده است. پتانسیل ناشی از یون‌ها با روش شبه‌پتانسیل در رهیافت بار- پایسته در شبیه‌سازی‌ها تقریب زده شده است. به ترتیب برای اتم‌های کلر، برم، نقره، سزیم و بیسموت اوربیتال‌های  $4s^2$ ،  $3s^2 3p^5$ ،  $4p^5$ ،  $5s^2 4d^9$ ،  $5p^6 6s^1$  و  $6s^2 6p^3$  در تقریب LDA و اوربیتال‌های  $5s^2 5p^6$ ،  $4s^2 4p^6 5s^2 4d^9$ ،  $4s^2 4p^5$ ،  $3s^2 3p^5$ ،  $5s^2 6p^3$  و  $5d^{10} 6s^2 6p^3$  در تقریب GGA به عنوان حالت‌های ظرفیت در نظر گرفته شده است. با حل خودسازگار معادلات کوهن-شم ویژگی‌های ساختاری و الکترونی شبیه‌سازی شد و با استفاده از پارامترهای بهینه در این قسمت، ویژگی‌های

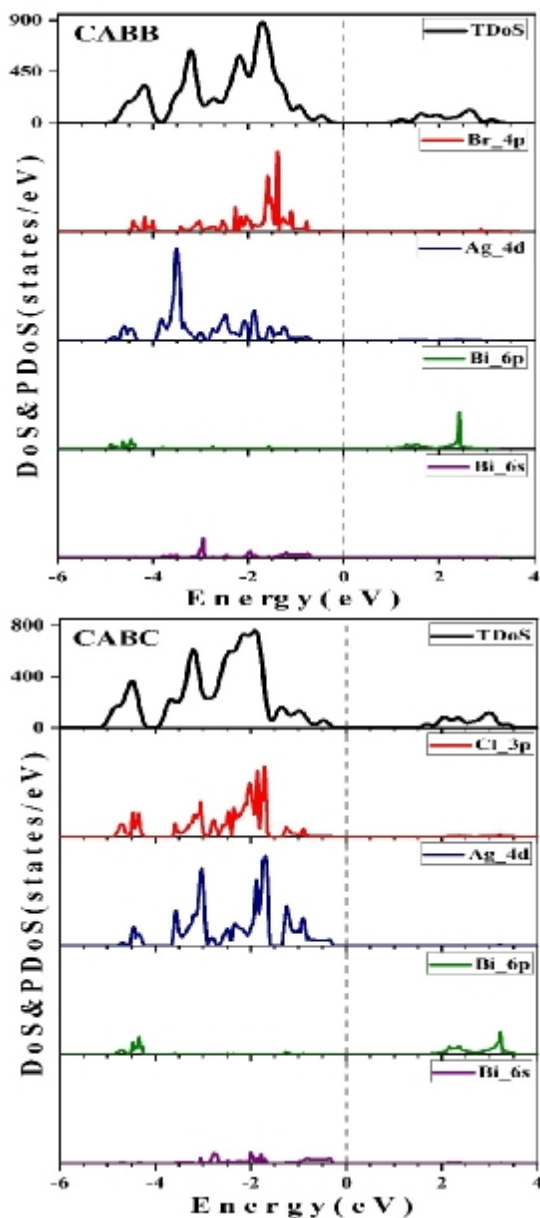
امروزه محققان به دنبال یافتن راهکارهایی برای افزایش بازدهی سلول‌های خورشیدی جهت تامین انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر هستند. در سال‌های اخیر پروسکایت‌ها برای کاربردهای اپتوالکترونیک و فتوولتائیک (PV) توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [1]. پروسکایت‌ها به عنوان گزینه مناسب برای ساخت سلول خورشیدی (SC) مطرح شده‌اند، زیرا می‌توان این مواد را با روش‌های متنوع، ارزان و بهینه ساخت و بازدهی آن‌ها را تقویت کرد [2].

در میان این ساختارها، پروسکایت‌های اکسیدی با وجود پایداری بالا، دارای گاف نواری بزرگ هستند که استفاده آن‌ها را برای سلول‌های خورشیدی محدود می‌کند [3]. پروسکایت‌های هیبریدی آلی- معدنی در این زمینه رشد سریعی داشته و بازدهی آن‌ها از 3/8 درصد در سال 2009 به 25/2 درصد در سال 2018 رسیده است [4]. این دسته از پروسکایت‌ها همانند: متیل آمونیوم سرب تری یدید  $(\text{MAPbI}_3)$  به دلیل گاف نواری مناسب و قابل تنظیم در ناحیه نور مرئی و جرم‌های موثر کم پیشرو بوده‌اند [5]. با این حال به دلیل سمیت عنصر سرب و ناپایداری تحت دما، رطوبت و نور، برای تجاری‌سازی با چالش عمده‌ای روبه‌رو شده‌اند [6].

در میان عناصری که تاکنون برای جایگزین شدن با عنصر سرب پیشنهاد شده است، به کار بردن فلزاتی با ظرفیت  $1^+$  و  $3^+$  ساختار پروسکایتی را حفظ کرده و همچنین پایداری لازم را از خود نشان داده‌اند [3]. جایگزینی کاتیون معدنی مانند  $\text{Cs}^+$  به جای کاتیون آلی نیز در ثبات ساختارهای جدید موثر بوده است [6-7]. در کار حاضر ساختار پروسکایت‌های دوگانه معدنی بدون سرب مبتنی بر عنصر Bi انتخاب شده‌اند. این پروسکایت‌ها مزیت‌های فراوانی از جمله: عدم سمیت، راحتی در ساخت، کم هزینه بودن، پایداری بالا نسبت به دما و رطوبت و همچنین مقدار گاف نواری مناسب دارند. پایداری این ترکیب‌ها در مقابل تجزیه و اکسیده شدن به دلیل شعاع یونی مناسب آن‌ها است [8-9]. پژوهش‌ها نشان داده این پروسکایت‌های دوگانه دارای طول عمر طولانی و جرم‌های موثر کم و قابل مقایسه با پروسکایت آلی  $\text{MAPbI}_3$  هستند. به همین دلیل کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای ساخت سلول‌های خورشیدی هستند [6].

در کار حاضر به بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه با فرمول  $(\text{X}=\text{Cl or Br}) \text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$  می‌پردازیم. این ترکیب‌ها که از این‌جا به بعد به‌طور مختصر با CABB و CABC نشان داده می‌شوند، به

می‌دهند به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع آنیون  $\text{Cl}^-$  نسبت به شعاع  $\text{Br}^-$ . ترکیب CABC دارای انرژی همدموسی بزرگ‌تر است، بنابراین؛ پایداری بیش‌تری دارد. در شکل (1) ساختار نواری ترکیب‌ها در تقریب شیب تعمیم‌یافته رسم شده است (کلید شکل‌ها برای تقریب چگالی موضعی نیز شبیه نمودارهای به‌دست آمده از تقریب شیب تعمیم‌یافته بوده است و ما فقط نتایج تقریب GGA را در متن مقاله آورده‌ایم).



شکل 2. چگالی حالات کلی و جزئی ترکیب الف) CABB و ب) CABC در تقریب GGA.

همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار نواری ترکیب‌های، گاف نواری غیرمستقیم از نقطه X نوار ظرفیت به نقطه L نوار رسانش را نشان می‌دهد. علت اصلی گاف نواری غیرمستقیم این پروسکایت‌ها ناشی از ویژگی ضدپیوندی اوربیتال‌های

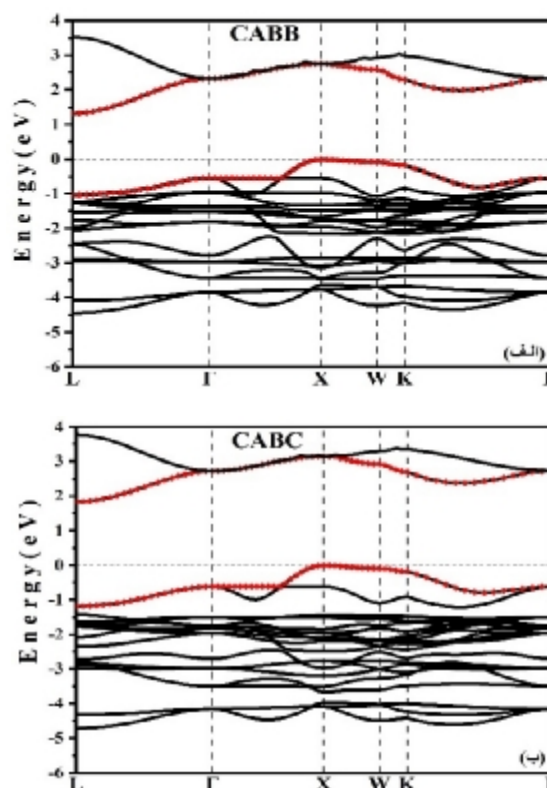
اپتیکی دو ترکیب CABB و CABC در گروه فضایی  $(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$  در تقریب فاز تصادفی و رهیافت تابع گرین به‌دست آمد. دقت هم‌گرایی انرژی کل  $10^{-8}$  الکترون‌ولت و حداکثر نیروی وارد بر اتم‌ها در حالت پارامترهای بهینه ساختاری،  $10^{-6}$  الکترون‌ولت بر آنگستروم برآورد شده است.

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های ساختاری و الکترونی

ساختارهای بحث شده در شبکه براوه FCC با گروه فضایی 225 بیش‌ترین پایداری و تعادل اتمی را با کمینه کردن نیروهای بین اتمی از خود نشان داده‌اند. پارامتر قطع انرژی جنبشی برای تعیین تعداد جملات بسط تابع موج برای هر دو ساختار 950 الکترون‌ولت و تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن برای اطمینان از هم‌گرایی نیروهای باقی مانده بر روی اتم‌ها  $4 \times 4 \times 4$  بهینه شده است. مقدار بهینه پارامتر شبکه (a) برحسب آنگستروم برای ساختارها در جدول (1) آمده است که در توافق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی دیگران هستند.

مقدار میانگین انرژی همدموسی به ازای هر اتم در تقریب GGA برای CABB و CABC به ترتیب  $-1/1676$  و  $-1/2859$  و در تقریب LDA نیز به همین ترتیب  $-1/2184$  و  $-1/3228$  الکترون‌ولت بر اتم به‌دست آمده است. مقادیر محاسبه شده نشان



شکل 1. ساختار نواری ترکیب الف) CABB و ب) CABC در تقریب GGA. آخرین نوار پر و اولین نوار خالی با رنگ قرمز نشان داده شده است.

تقریب‌های RPA-KS و RPA-GW با استفاده از فرمول‌های مرتبط با آن‌ها [25] محاسبه کرده‌ایم.

تفاوت دو رهیافت در نحوه محاسبه تابع دی‌الکتریک است. در تقریب RPA-KS با استفاده از نظریه فاز تصادفی ویژه مقادیر و ویژه حالات کوهن-شم به روش خودسازگار به دست می‌آیند، سپس مقدار پذیرفتاری و تابع دی‌الکتریک محاسبه می‌شوند. در رهیافت RPA-GW، تابع موج به دست آمده با استفاده از روش تابع گرین است که به دلیل بهتر تقریب زدن گاف نواری، اثرات اپتیکی را بهبود می‌بخشد. این تقریب نیز هم‌چنان بر پایه تقریب فاز تصادفی بوده ولی تعمیم یافته تقریب هارتری-فوک و کوهن-شم است که علاوه بر برهم‌کنش بین الکترون‌ها، برهم‌کنش بین الکترون با بار پوششی مثبت (بارهای مثبت قطبیده شده اطراف آن) را نیز در نظر می‌گیرد [16]. در روش تابع گرین با حذف یا اضافه کردن یک الکترون در سامانه بس‌الکترونی، ویژگی‌های ماده توسط یک شبه‌ذره غیربرهم‌کنشی توصیف می‌شوند. شبه‌ذرات، الکترون‌ها یا حفره‌هایی هستند که برهم‌کنش آن‌ها با الکترون‌های دیگر توسط ابری از ذرات باردار مخالف با افزودن یا حذف یک الکترون غریب می‌شود و منجر به قله‌های ذره مانند در تابع طیفی می‌شود اما برهم‌کنش الکترون-حفره را لحاظ نمی‌کند. توابع گرین توسط پارامتر خودانرژی به یک‌دیگر مرتبط می‌شوند. خودانرژی یک پتانسیل وابسته به بسامد است که برای تعیین مقادیر آن از برهم‌کنش پوششی استفاده می‌شود. بنابراین با وارد شدن مفهوم خودانرژی و پتانسیل پوششی در رهیافت RPA-GW نتایج مربوط به RPA-KS تصحیح می‌شوند [16].

برای محاسبه ویژگی‌های اپتیکی محدوده انرژی 0-8 الکترون‌ولت در نظر گرفته شده است. تقارن موجود در این ساختارها منجر به صفر شدن همه مولفه‌های تانسور دی‌الکتریک به جز مولفه‌های قطری شده است. بنابراین؛ ترکیب‌های CABB و CABC تنها ویژگی اپتیکی خطی دارند و سایر مولفه‌های اپتیکی غیرخطی مرتبه دوم اهمیت چندانی ندارند. در شکل (3) مشاهده می‌شود، نمودار  $\epsilon_1(\omega)$  ابتدا روند تقریباً ثابتی دارد که مقدار آن در بسامد صفر، ثابت دی‌الکتریک استاتیکی  $\epsilon_1(0)$  را نشان می‌دهد. قله اصلی نمودارهای  $\epsilon_1(\omega)$  برای CABB (CABC) در هر دو رهیافت بر روی شکل نمایش داده شده است. در نقاط بیشینه  $\epsilon_1(\omega)$  پارامتر  $\epsilon_2(\omega)$  کمینه و مقدار  $n(\omega)$  بیشینه است، هم‌چنین در این نقاط بیش‌ترین شفافیت و کمترین جذب مشاهده می‌شود. وجود ریشه‌های  $\epsilon_1(\omega)$  شرط لازم و داشتن مقدار بیشینه در تابع

نامتقارن نوار ظرفیت با اوربیتال‌های کاتیونی Ag-4d و Bi-6s با اوربیتال‌های آنیونی Br-4p (Cl-3p) است که بیشینه نوار ظرفیت را از نقطه  $\Gamma$  خارج و به X منتقل می‌کند و در نتیجه این فرآیند، کمینه نوار رسانش به نقطه L جابه‌جا می‌شود [5]. گاف نواری ساختارها به پارامترهای شبکه و الکترونگاتیویته بستگی دارد [23]، این مقادیر در جدول (1) آمده است. با کاهش الکترونگاتیویته آنیون‌ها از Cl به Br، سطح انرژی اوربیتال‌های p افزایش می‌یابد و همین امر سبب پهن‌شدگی نوار رسانش و در نهایت کاهش گاف نواری می‌شود.

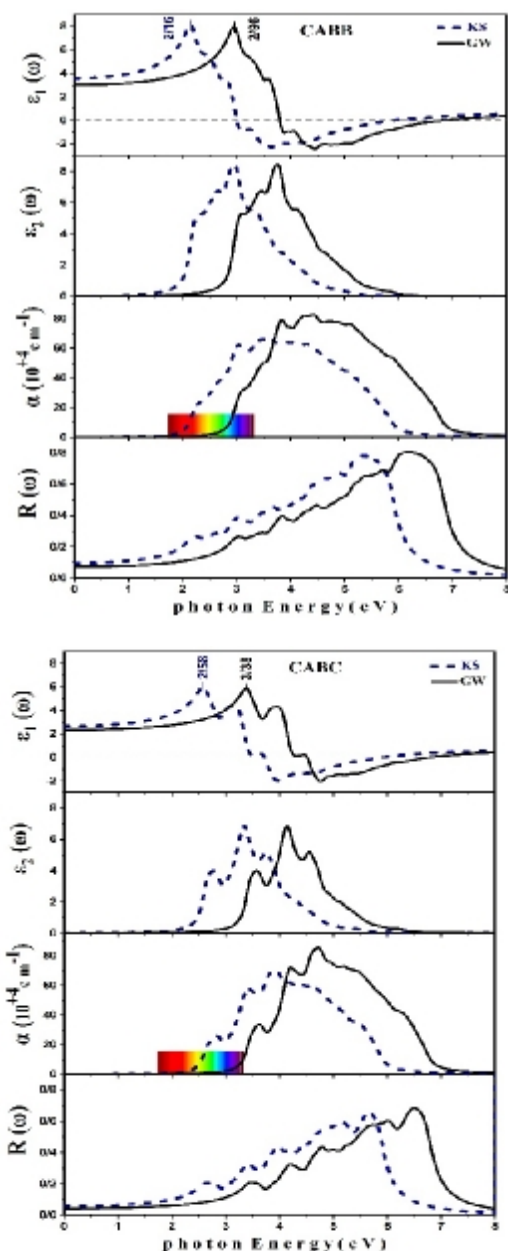
در شکل (2) نمودار چگالی حالات کلی و جزئی برای ساختارها نشان داده شده و سهم هر یک از اتم‌ها مشخص شده است. گذارهای الکترونی از اوربیتال‌های Ag-4d و بعد از آن اوربیتال‌های Br-4p (Cl-3p) که بیش‌ترین سهم در آخرین نوار ظرفیت را دارند به اوربیتال‌های Bi-6p و سپس اوربیتال‌های Bi-6s در اولین نوار رسانش رخ می‌دهند. یون  $\text{Cs}^+$  در نوارهای نزدیک به سطح فرمی تاثیر چندانی ندارد و بیش‌ترین مقدار چگالی حالات آن برای نوارهای نزدیک به مغزه است. اوربیتال‌های Bi-6s نقش مهمی را در تثبیت و پایداری ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این دسته از پروسکایت‌ها ایفا می‌کند، همان‌گونه که در پروسکایت آلای  $\text{MAPbI}_3$ ، اوربیتال‌های Pb-6s نقش کلیدی دارند [24].

### ویژگی‌های اپتیکی

ویژگی‌های اپتیکی مواد را با محاسبه سهم بین‌نواری ناشی از انتقال‌های مستقیم الکترونی می‌بایست با یک جمع‌بندی روی تمام انتقال‌های ممکن از حالت‌های اشغال شده به حالت‌های خالی محاسبه کرد که برای این کار از تقریب فاز تصادفی استفاده شده است.

پاسخ اپتیکی مواد توسط تابع دی‌الکتریک مختلط توصیف می‌شود. تابع دی‌الکتریک مختلط شامل بخش حقیقی  $\epsilon_1(\omega)$  و موهومی  $\epsilon_2(\omega)$  است که سهم گذارهای درون‌نواری و بین‌نواری را نشان می‌دهد. از آن‌جا که ساختارهای مد نظر در کار حاضر با توجه به مقادیر گاف نواری به دست آمده نیم‌رسانا هستند، بنابراین؛ گذارهای بین‌نواری حائز اهمیت هستند. به منظور اهمیت کاربرد این دسته از پروسکایت‌های معدنی در دستگاه‌های PV، ابتدا قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک را محاسبه کرده‌ایم و سپس با استفاده از روابط کرامرز-کرونیگ، قسمت حقیقی این تابع را به دست آوردیم. در ادامه ضریب جذب  $\alpha(\omega)$ ، ضریب شکست  $n(\omega)$ ، ضریب خاموشی  $k(\omega)$ ، تابع اتلاف انرژی  $L(\omega)$  و ضریب بازتاب  $R(\omega)$  ساختارها را در

با مقایسه نمودار ضریب بازتاب و ضریب جذب ساختارها در ناحیه نور مرئی (در بازه 3/30-1/70 الکترون‌ولت) در شکل (3) با توجه به کم بودن مقدار بازتاب و جذب مناسب در این ناحیه ساختارهای بحث‌شده پتانسیل بالایی برای جذب نور دارند. مطابق نمودار  $\alpha(\omega)$  در RPA-GW برای ساختارها مشاهده می‌شود که اولین بیشینه آن در ساختار شامل Br در محدوده نور مرئی قرار دارد. بنابراین؛ CABB نسبت به CABG جذب بیشتری در این ناحیه دارد. هر دو ساختارها در ناحیه 5-7



شکل 3. قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب جذب و ضریب بازتاب ساختارهای CABB و CABG در دو رهیافت RPA-GW و RPA-KS.

اتلاف انرژی شرط کافی برای وجود پلاسمون‌های حجمی است. مقادیر منفی بیان‌گر رفتار فلزی برای ماده است، به این معنی که انرژی فرودی توسط الکترون جذب می‌شود اما این انرژی به دلیل حرکت‌های نوسانی به صورت انرژی گرمایی تلف شده و در نتیجه موج الکترومغناطیسی در ماده منتشر نمی‌شود و بلور شفافیت نوری خود را از دست می‌دهد. در ادامه این بخش در مورد ارتباط  $\epsilon_1(\omega)$  با دیگر ویژگی‌های اپتیکی بیشتر بحث خواهیم کرد.

طبق مدل پن [26] در فرمول (1) بین انرژی گاف نواری و  $\epsilon_1(0)$  رابطه معکوسی وجود دارد. مقادیر محاسبه شده در جدول (1) گویای این است که هر چه مقدار انرژی گاف بزرگ‌تر باشد،  $\epsilon_1(0)$  کوچکتر خواهد بود.

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (1)$$

$\epsilon_2(\omega)$  گذارهای الکترونی مجاز از نوار والانس به نوار رسانش را نشان می‌دهد. مطابق شکل (3) لبه جذب یا آستانه شروع نمودار  $\epsilon_2(\omega)$  مقدار گاف اپتیکی را نشان می‌دهد که گذار الکترون از آخرین نوار ظرفیت شامل اوربیتال‌های 4p (3p) اتم‌های Br (Cl) با هم‌پوشانی اوربیتال‌های 4d اتم Ag به اولین نوار رسانش که ناشی از اوربیتال‌های 6p اتم Bi است، رخ داده است. این مقدار منطبق بر مقدار گاف نواری بوده و در جدول (1) گزارش شده است. مقادیر گاف اپتیکی به دست آمده در اولین گذار الکترونی در محدوده گاف شاکلی-کوپیتر (eV) 1/1-1/9 [27] هستند. بنابراین این ساختارها برای ساخت سلول خورشیدی مناسب هستند. مقدار گاف اپتیکی در گذارهای بعدی مطابق با تابع  $\epsilon_2(\omega)$  برای ساختار CABB (CABC) در تقریب RPA-KS به ترتیب در بیشینه‌های انرژی 2/32، 2/66، 2/76، 3/34 (الکترون‌ولت) و در رهیافت RPA-GW در بیشینه‌های 3/12، 3/46، 3/56، 4/14 الکترون‌ولت اتفاق می‌افتد.

با بررسی رفتار ضریب جذب می‌توان کارایی هر ترکیب در سلول خورشیدی، آشکارسازها، لیزرهای نوری و... را برآورد کرد. بیشینه‌های اول و دوم نمودار  $\alpha(\omega)$  در شکل (3)، برای ساختار (CABC) CABB در تقریب RPA-KS 3/04 (2/82) و 3/46 (3/42) الکترون‌ولت است که معادل طول موج‌های 408 (440) و 358 (363) نانومتر است و به ترتیب در ناحیه سبز و بنفش نور مرئی قرار دارند. این بیشینه‌ها توسط تقریب RPA-GW برای ترکیب (CABC) CABB 3/84 (3/62) و 4/26 (4/20) الکترون‌ولت هستند که معادل طول موج‌های 323 (343) و 291 (295) نانومتر و در انتهای طیف نور مرئی هستند.

$\epsilon_1(\omega)$  نشان می‌دهد که امواج الکترومغناطیسی در محدوده تقریبی 3-6 eV در ماده منتشر نمی‌شوند و فرایند جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. از آنجا که بیشینه‌های تابع  $k(\omega)$  در همین بازه انرژی قرار گرفته‌اند بنابراین؛ موج به راحتی از ماده عبور می‌کند. بیشینه تابع طیفی  $k(\omega)$  در نقاط 3 و 3/82 الکترون‌ولت برای CABB و برای CABC در انرژی‌های 3/80 و 4/60 الکترون‌ولت در هر دو تقریب رخ داده است. مقدار  $\epsilon_1(\omega)$  در این نقاط صفر است و تابع اتلاف  $L(\omega)$  نیز بیشینه نیست بنابراین؛ در این نقاط موج الکترومغناطیسی با سرعت زیادی از ساختارها عبور می‌کند. مقادیر بیشینه  $k(\omega)$  نشان می‌دهند سرعت عبور و انتشار امواج در CABB تا حدی بیش‌تر از CABC است. مقدار  $\epsilon_1(\omega)$  در 0-3 eV مثبت است و ضریب خاموشی نیز در این بازه کم‌تر است. در نتیجه سرعت عبور موج از ماده در این ناحیه کمتر از سایر نواحی بوده و میزان جذب نور فرودی توسط ماده بیش‌تر است.

در نظریه تابعی چگالی معمولاً گاف انرژی کم تخمین زده می‌شود که با روش‌های مختلف هم‌چون روش هابارد یا تابع گرین آن را تصحیح می‌کنند. ما با استفاده از تقریب RPA-GW با در نظر گرفتن ویژه حالت‌های شبه‌ذره‌ای برای هامیلتونی سامانه، مقدار گاف نواری ساختارها را از طریق حل معادلات دایسون تصحیح کرده‌ایم و نزدیک‌تر به مقادیر تجربی تخمین زده‌ایم. نمودار پارامترهای اپتیکی به دست آمده نشان می‌دهند بیشینه‌ها در RPA-GW نسبت به RPA-KS به سمت انرژی‌های بالاتر سوق داده شده‌اند. در روش تابع گرین به دلیل وجود شبه‌ذرات، بیشینه‌ها باریک‌تر و پهنای آن‌ها کم‌تر است. در مقایسه با کار دیگران نیز نمودار پارامترهای اپتیکی به دست آمده در کار حاضر در تقریب RPA-GW، با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران به خوبی مطابقت دارد [30-31].

دو ساختار بحث‌شده ضرایب جذب بالا در محدوده طول موج نور مرئی و ناحیه فرابنفش را پوشش می‌دهند و دارای بازتاب زیر 20 درصد و میزان اتلاف انرژی بسیار پایین در ناحیه طیف نور مرئی هستند، که گواهِ پتانسیل بالای این ساختارها برای استفاده در وسایل اپتوالکترونیکی است. گاف نواری بزرگ و غیرمستقیم یک خصوصیت ذاتی محدود کننده برای عمل کرد اپتوالکترونیکی است.

الکترون‌ولت (معادل با طول موج 170-250nm) ضریب بازتاب بالا و سطح زیر منحنی نمودار ضریب جذب در مقایسه با سایر طول موج‌ها بزرگ است. بنابراین؛ قابلیت حفاظ امواج الکترومغناطیسی در ناحیه فرابنفش را دارند. هم‌چنین هر دو پروسکایت علاوه بر بخش نور مرئی در ناحیه فرابنفش و پرتو ایکس نیز میزان جذب بسیار بالایی دارند، رفتار نمودارهای جذب با نتایج تجربی دیگران مطابقت دارد [28-29].

بازتاب بالا و سطح زیر منحنی نمودار ضریب جذب در مقایسه با سایر طول موج‌ها بزرگ است. بنابراین؛ قابلیت حفاظ امواج الکترومغناطیسی در ناحیه فرابنفش را دارند. هم‌چنین هر دو پروسکایت علاوه بر بخش نور مرئی در ناحیه فرابنفش و پرتو ایکس نیز میزان جذب بسیار بالایی دارند، رفتار نمودارهای جذب با نتایج تجربی دیگران مطابقت دارد [28-29].

همان‌طور که در شکل‌های (3) و (4) مشاهده می‌شود، رفتار تابع  $n(\omega)$  مشابه  $\epsilon_1(\omega)$  است. محدوده انرژی بیشینه اصلی  $n(\omega)$  با قله اصلی نمودارهای  $\epsilon_1(\omega)$  در تطابق خوبی قرار دارد. در این نقاط سرعت عبور موج الکترومغناطیسی در ماده نسبت به خلا کمینه است. هم‌چنین مقادیر ضریب شکست در بسامد صفر  $n(0)$  در جدول (1) آمده است.

ریشه‌های تابع  $\epsilon_1(\omega)$  با ضرایب اتلاف و خاموشی مرتبط است. همان‌طور که قبلاً بیان کردیم صفر شدن  $\epsilon_1(\omega)$  می‌تواند احتمال وجود پلاسمون‌های حجمی را افزایش دهد. ریشه‌های  $\epsilon_1(\omega)$  برای (CABC) CABB در رهیافت RPA-KS به ترتیب در 3 (3/72) و 5/88 (5/94) الکترون‌ولت و در روش RPA-GW در 3/78 (4/52) و 6/76 (6/80) الکترون‌ولت هستند. بیشینه تابع  $L(\omega)$  برای ساختارها در روش کوهن-شم در 5/94 eV و در روش تابع گرین تقریباً در 6/80 eV است.

بنابراین؛ در بازه 5/94 – 6/80 eV به علت وجود ریشه  $\epsilon_1(\omega)$  و بیشینه شدن تابع  $L(\omega)$ ، پلاسمون‌های حجمی وجود دارند و اتلاف انرژی اتفاق می‌افتد که در ناحیه فرابنفش قرار دارد. اما در سایر ریشه‌های  $\epsilon_1(\omega)$  (محدوده 4/52 eV – 3)، مقدار  $L(\omega)$  بسیار کم و نزدیک به صفر است، در نتیجه با وجود شرط لازم برای حضور پلاسمون‌های حجمی، شرط کافی رخ نمی‌دهد و اتلاف انرژی در این ناحیه (که شامل بخشی از طیف نور مرئی است) وجود ندارد. در نقاط بیشینه  $L(\omega)$  میزان اتلاف برای ماده CABB بزرگ‌تر از CABC است. پایین بودن مقدار اتلاف انرژی هر دو ترکیب در ناحیه نور مرئی مزیت قابل توجهی برای آن‌ها محسوب می‌شود.

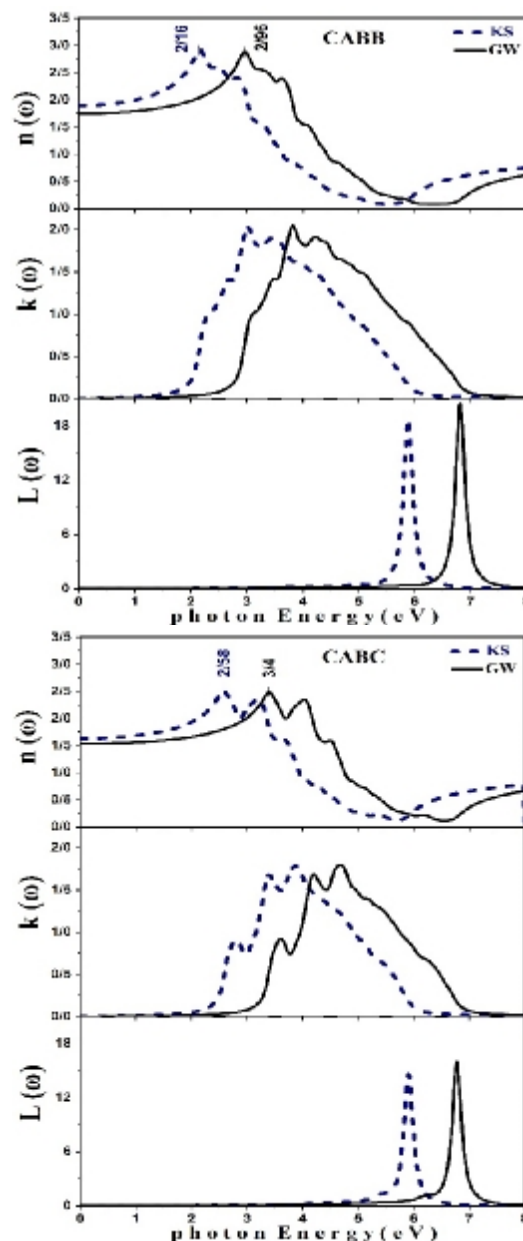
هر چه  $\epsilon_1(\omega)$  کوچک‌تر باشد عبور موج از ماده راحت‌تر شده و مقدار  $k(\omega)$  افزایش می‌یابد. مقادیر منفی در نمودار

### نتیجه‌گیری

بررسی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه بدون سرب  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  و  $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$  در تقریب‌های فاز تصادفی کوهن-شم و تابع گرین نشان داد این ساختارها دارای گاف نواری در محدوده گاف شاکلی-کوییزر هستند. روش گرین ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی را نزدیک‌تر به کارهای تجربی تخمین می‌زند. ضریب جذب این ترکیب‌ها گویای جذب مناسب نور در طول موج‌های نور مرئی است. مقدار اتلاف انرژی هر دو ساختار به نحوی است، که قابلیت ذخیره انرژی را داشته و میزان کمی از انرژی در این ناحیه هدر می‌رود. مقادیر ضریب بازتاب نیز در نواحی با انرژی بالا برای این ساختارها زیاد است و در ناحیه نور مرئی میزان بازتاب نور کمتر است. به‌طور کلی، این ساختارها رفتارهای مشابه الکترونی و اپتیکی داشته و با وجود ضریب جذب بالا، میزان کم اتلاف انرژی و مقدار مناسب گاف اپتیکی در محدوده نور مرئی می‌توانند برای ساخت دستگاه‌های PV به‌ویژه برای ساخت سلول خورشیدی استفاده شوند.

**جدول 1.** مقادیر ثابت شبکه (بر حسب آنگستروم)، گاف انرژی و گاف اپتیکی (بر حسب الکترون‌ولت)، مقادیر استاتیکی شاخص شکست و ثابت دی‌الکتریک در تقریب‌های مختلف در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی دیگران

پارامترها	روش	CABB	CABC
a(Å)	LDA	11/187	10/739
	GGA	11/477	10/954
	[10] Exp	11/271	10/777
	[24] Cal	11/169	10/655
$E_g$ (eV)	LDA	0/96	1/56
	GGA	1/38	1/89
	[10] Exp	2/19	2/77
	[30, 32-33] Cal	1/53, 1/83	2/77, 2/02
Optical gap (eV)	RPA-KS	0/96	1/56
	RPA-GW	1/60	2/21
n(0)	RPA-KS	1/87	2/02
	RPA-GW	1/74	1/63
	[30-31] Cal	2/35, 2/15	2/09, 1/80
$\epsilon_1(0)$	RPA-KS	3/60	2/66
	RPA-GW	3/03	2/34
	[30-31] Cal	4/32, 5/28	3/11, 4/18



شکل 4. ضرایب شکست و خاموشی و تابع اتلاف ساختارهای CABB و CABC در دو رهیافت RPA-KS و RPA-GW.

پروسکایت‌های دوگانه CABB و CABC گاف نواری بزرگی ندارند و تنها باید به روش‌های مختلف گاف غیرمستقیم را به مستقیم تبدیل کرد. برای بهره‌وری بالاتر این پروسکایت‌ها در سلول‌های خورشیدی می‌توان از چندین روش از جمله: اعمال و افزایش فشار یا دما استفاده کرد. روش دیگر اضافه کردن عناصر جدید مشابه در جایگاه اتم سزیم یا هالوژن‌ها است، این رویکرد نیز برای بهبود عمل کرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی موثر است.



## References

## منابع

- [1] E. Yang, and X. Luo, "Theoretical pressure-tuning bandgaps of double perovskites  $A_2(BB')X_6$  for photo-voltaics", *Solar Energy* 207, 165-172 (2020).
- [2] J. P. Correa-Baena, et al., "Promises and challenges of perovskite solar cells", *Science* 6364, 739-744 (2017).
- [3] G. Volonakis, et al., "Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals", *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 1254-1259 (2016).
- [4] F. Sahli, et al., "Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency", *Nat. Mater.* 9, 820-826 (2018).
- [5] M. R. Filip, et al., "Phase diagrams and stability of lead-free halide double perovskites  $Cs_2BB'X_6$ : B= Sb and Bi, B'= Cu, Ag, and Au, and X= Cl, Br, and I", *J. Phys. Chem* 122, 158-170 (2017).
- [6] A. Tayaa, et al., "Structural, electronic and optical studies of Pb-free halide double perovskite  $Cs_2BiAgBr_6$ ; an mBJLDA approach", *AIP. Conf. Proc* 2093, 020028 (2019).
- [7] Y. He, et al., "Revisiting the thermal ageing on the metallised polypropylene film capacitor: from device to dielectric film", *High Voltage* 2, 305-314 (2023).
- [8] O. A. Lozhkina, et al., "Microstructural analysis and optical properties of the halide double  $Cs_2BiAgBr_6$  single crystals", *Chem. Phys. Lett.* 694, 18-22 (2018).
- [9] H. Yin, et al., "Structurally Stabilizing and Environment Friendly Triggers: Double-Metallic Lead-Free Perovskites", *solar. RPL.* 9, 1900148-1900169, (2019).
- [10] E. T. McClure, et al., "  $Cs_2AgBiX_6$  (X = Br, Cl) New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors", *Chem. Mater.* 28, 1348-1354 (2016).
- [11] M. R. Filip, et al., "Band gaps of the lead-free halide double perovskites  $Cs_2BiAgCl_6$  and  $Cs_2BiAgBr_6$  from theory and experiment", *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 2579-2585 (2016).
- [12] X. Yang, et al., "Recent advances in  $Cs_2AgBiBr_6$ -based halide double perovskites as lead-free and inorganic light absorbers for perovskite solar cells", *Energy & Fuels* 9, 10513-10528 (2020).
- [13] M. Palumbo, et al., "Optical properties of lead-free double perovskites by ab initio excited-state methods", *ACS Energy Lett.* 2, 457-463 (2020).
- [14] M. N. Tripathi, A. Saha, and S. Singh, "Structural, elastic, electronic and optical properties of lead-free halide double perovskites  $Cs_2AgBiX_6$  (X= F, Cl, Br and I) for the photovoltaic and optoelectronic applications", *Inorg. Chem. Commun.* 140, 109395 (2022).
- [15] S. Amraoui, A. Feraoun, and M. J. Kerouad, "Electronic and optical properties of the lead free halide double perovskite  $Cs_2AgBiX_6$  (X= Cl, Br, and I)". *Mater. Res. Express* 6, 115517 (2019).
- [16] W. G. Aulbur, et al., "Quasiparticle calculations in solids. *Solid state physics*" (New York. 1955), 1-218 (2000) 54
- [17] L. Hedin, "New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem", *Phys. Rev.* 3A, A796 (1965).
- [18] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, "Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies", *Phys. Rev.B* 34, 5390-5413 (1986).
- [19] X. Gonze, et al., "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties", *Comut.Phys. Commun.* 180, 2582-2615 (2009).
- [20] K. Burke, et al., "The ABC of Density Functional Theory", *University of California, California, Irvine* (2007).
- [21] A. D. Becke, "Density-fnncional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev.* 6, 3098-3100 (1988).
- [22] J. P. Perdew, et al., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev.Lett.* 77, 3865-3869 (1996).
- [23] N. R. Kumar and R. Radhakrishnan, "Electronic, optical and mechanical properties of lead-free halide double perovskites using first-principles density functional theory", *J. Mater. Lett.* 227, 289-291 (2018).
- [24] H. J. Feng, et al., "Double perovskite  $Cs_2BBiX_6$  (B= Ag, Cu; X= Br, Cl)/TiO<sub>2</sub> heterojunction: an efficient Pb-free perovskite interface for charge extraction", *J. Phys. Chem.* 8, 4471-4480 (2017).
- [25] G. Grosso and G. P. Parravicini, "Solid State Physics", *2nd edition, Elsevier, Academic Press*, 1-714 (2003).
- [26] S. H. Wemple and M. DiDomenico Jr, "Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials", *Phys. Rev. B* 3, 1338 (1971).
- [27] W. Shockley and H. J. Queisser, "Defect Engineering in Multinary Earth-Abundant Chalcogenide Photovoltaic Materials", *J. Appl. Phys.* 32, 510-519 (1961).
- [28] S. Thawarkar, et al., "Experimental and theoretical investigation of the structural and opto-electronic properties of Fe-doped lead-free  $Cs_2AgBiCl_6$  double perovskite", *Chem. Eur. J.* 26, 7408-7417 (2021).
- [29] W Yu, et al., "Expanding the Absorption of Double Perovskite  $Cs_2AgBiBr_6$  to NIR Region",

- J. Phys. Chem. Lett.* 23, 5310-5317 (2023).
- [30] M. A. Rehman, et al., "Density functional theory study of structural, electronic, optical, mechanical, and thermodynamic properties of halide double perovskites Cs<sub>2</sub>AgBiX<sub>6</sub> (X= Cl, Br, I) for photovoltaic applications", *J. Phys. Chem. Solids* 181, 111443 (2023).
- [31] S. Shakeel, et al., "Investigation of Pressure-Dependent Electronic and Optical Properties of Double Perovskites Cs<sub>2</sub>AgXY<sub>6</sub> (X= Bi, In; Y= Cl, Br)", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 34, 1040–1054 (2024).
- [32] A. H. Slavney, et al., "A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications", *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2138–2141 (2016).
- [33] G. Volonakis, et al., "Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap", *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 772–778 (2017).