

ORIGINAL ARTICLE

The Effect of Replacing Halides on the Physical Properties of Titanium-Based Vacancy-Ordered Halide Double Perovskites Using Density Functional Theory

Masoumeh Talebi^{1*}, Ali Mokhtari²

1 Ph.D. Student, Department of Physics, Faculty of Science, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

2 Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

Correspondence

Masoumeh Talebi

Email: m_talebi@stu.sku.ac.ir

How to cite

Talebi, M. Mokhtari, A. (2024). The Effect of Replacing Halides on the Physical Properties of Titanium-Based Vacancy-Ordered Halide Double Perovskites Using Density Functional Theory, Optoelectronic, 7 (1), 47-58.

ABSTRACT

In the present work, we have simulated the vacancy-ordered double perovskites Cs₂TiX₆ (X = Cl, Br or I) using ab initio calculations. The structural and electronic properties of the Ti-based perovskites show high stability and suitable band gap for them. The direct band gap predicted by the calculations decreases with increasing atomic radius of the halide and is relatively well aligned with the reported theoretical and experimental values. Also, by calculating the absorption spectrum, several optical properties for these materials have been studied, which show excellent optical absorption for these compounds, especially the iodide perovskite. These properties make this group of halide perovskites suitable candidates for photovoltaic applications.

KEYWORDS

Vacancy-Ordered Double Perovskite, Time-Dependent Density Functional Theory, Electronic and Optical Properties, Perovskite Solar Cells.

فصلنامه علمی

اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

بررسی اثر تغییر هالید روی خواص فیزیکی پروسکایت‌های دوگانه هالیدی دارای تهی‌جای منظم بر پایه تیتانیوم با استفاده از نظریه تابعی چگالی

معصومه طالبی^{1*}، علی مختاری²

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

چکیده

در کار حاضر، با استفاده از محاسبات ابتدایه‌ساکن، پروسکایت‌های دوگانه هالیدی دارای تهی‌جای منظم Cs_2TiX_6 ($X = Cl, Br \text{ and } I$) را شبیه‌سازی کرده‌ایم. خواص ساختاری و الکترونی این پروسکایت‌های بر پایه Ti، پایداری بالا و گاف نواری مناسبی برای آنها نشان می‌دهد. گاف نواری مستقیمی که محاسبات پیش‌بینی می‌کند، با افزایش شعاع اتمی هالید کاهش می‌یابد و توافق نسبتاً خوبی با مقادیر نظری و تجربی گزارش‌شده، دارد. همچنین، با محاسبه طیف جذب، تعدادی از ویژگی‌های اپتیکی این مواد مطالعه شده است که جذب اپتیکی عالی این ترکیبات، به‌ویژه پروسکایت یدید، را نشان می‌دهد. این خواص باعث می‌شود که این دسته پروسکایت‌های هالیدی نامزد مناسبی برای کاربردهای فتوولتائیکی باشند.

واژه‌های کلیدی

پروسکایت‌های هالیدی دوگانه دارای تهی‌جای منظم، نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، خواص الکترونی و اپتیکی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی.

نویسنده مسئول:

معصومه طالبی

رایانامه: m_talebi@stu.sku.ac.ir

استناد به این مقاله:

معصومه طالبی، علی مختاری (1403). بررسی اثر تغییر هالید روی خواص فیزیکی پروسکایت‌های دوگانه هالیدی دارای تهی‌جای منظم بر پایه تیتانیوم با استفاده از نظریه تابعی چگالی. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 7 (1)، 47-58.

مقدمه

خورشیدی پروسکایتی بدون سرب هستند [9-11]. در ساختار مکعبی این پروسکایت‌ها، هشت‌وجهی‌های BX_6 با پیوندهای متناوب B-X به هم متصل نیستند. هر آنیون فقط با یک فلز B اتصال دارد و هشت‌وجهی‌های $[BX_6]^{2-}$ همسایه از یکدیگر جدا شده‌اند [11].

در طول سال‌های اخیر، تحقیقات قابل توجهی برای درک خواص منحصر به فرد پروسکایت‌های هالیدی (HP^4) دوگانه آلی و غیرآلی مبتنی بر تیتانیوم در زمینه فتوولتائیک انجام شده است و پیشرفت‌های قابل توجهی نیز حاصل شده است [12]. جو و همکاران [13] با موفقیت مجموعه‌ای از پروسکایت‌های دوگانه داری تهی‌جای منظم هالیدی بر پایه تیتانیوم، از جمله $(A=K^+, Cs^+, Rb^+, In^+)$ A_2TiX_6 و $Cs_2TiBr_{6-x}I_x$ و $X=Cl, Br, I$ را با استفاده از روش تبلور مذاب و سپس با استفاده از رویکردهای نظری مطالعه کردند. نتایج نشان داد، HP^4 ‌های مبتنی بر Ti دارای ویژگی‌های مطلوبی از جمله گاف نواری مناسب (در حدود 1-3 eV)، ظرفیت جذب نوری عالی و پایداری بالا هستند. به طور خاص، در کارهای تجربی نشان داده شده است که این گروه از HP^4 می‌توانند برای کاربردهای فتوولتائیک تک اتصالی و پشت سر هم استفاده شوند.

عنصر تیتانیوم یک عنصری است که به‌وفور در زمین یافت می‌شود، همچنین غیرسمی و فوق‌العاده پایدار برای استفاده در PSC ‌ها است [4,8]. در کار حاضر نیز، ما روی این دسته از پروسکایت‌های غیرآلی متمرکز شدیم. این ترکیبات پروسکایتی خواص نوری، الکترونی و فتوولتائیکی بسیار خوبی دارند و قابلیت این را دارند که جایگزین مناسب و امیدوارکننده‌ای برای پروسکایت هالیدی سربی متیل آمونیومی به‌منظور کاربرد در دستگاه‌های فتوولتائیکی نسل بعدی شوند [14-21]. در این راستا، کار پیشگامانه توسط چن و همکارانش در سال 2018 انجام شد که لایه‌های نازک یکنواخت پروسکایت هالیدی Cs_2TiBr_6 را از طریق یک روش رسوب بخار دو مرحله‌ای تولید کردند که لایه‌های نازک رسوب‌شده، گاف مطلوب 1.82 eV را دارا بودند. آنها سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مبتنی بر Cs_2TiBr_6 را با بازدهی پایدار 3/3٪ برای تحقق بخشیدن به کاربرد پروسکایت‌هایی دوگانه دارای تهی‌جای منظم مبتنی بر Ti در زمینه فتوولتائیک گزارش دادند [14].

در یک شبیه‌سازی عددی برای سلول‌های خورشیدی

سلول‌های خورشیدی قابلیت آن را دارند که تقاضاهای زیاد آینده بشر برای منابع انرژی را برآورده کنند و رشد تجاری و صنعتی موجود خود را حفظ کنند [1]. در حال حاضر سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در دسترس‌ترین دستگاه‌های فتوولتائیک تجاری هستند، اما هزینه بالای ساخت آنها مانع اصلی برای کاربردهای فتوولتائیک است [2]. از سوی دیگر، مواد پروسکایتی برای سلول‌های خورشیدی عملکرد بسیار خوب همراه با هزینه‌های بسیار کمی دارند و بازدهی تبدیل انرژی (PCE^1) آن‌ها در یک بازه زمانی بسیار کوتاه از چند درصد به بیش از 25 درصد رسیده است و این مواد حتی در دمای اتاق نیز قابل استفاده هستند. در میان این پروسکایت‌ها، برای بلورهای پروسکایتی هالیدی سربی بالاترین بازدهی تبدیل انرژی گزارش شده است [1-5]. با این حال، سرب یک ماده سمی است و وجود آن در پروسکایت‌ها، برای سلامت موجودات طبیعت مضر است. نشت سرب خطرناک تلقی می‌شود، عملکرد آنزیم‌ها و گیرنده‌ها را در بافت‌های نرم مختل می‌کند و مغز انسان نسبت به سمیت سرب بسیار حساس است. از جمله عواقب آن سقط جنین، زایمان زودرس در زنان، ایجاد مشکلاتی در رشد اولیه کودک، کاهش رشد نوروها در مغز انسان و غیره است و این یک نگرانی جدی برای کاربردهای تجاری این‌گونه ترکیب‌ها ایجاد کرده است [6,7]. استفاده از سرب در دستگاه‌ها در بسیاری از کشورها و مناطق به‌شدت محدود شده است و جوامع بشری روی این موضوع بسیار حساس هستند. بنابراین؛ محققان توجه زیادی به پروسکایت‌های هالیدی دیگر با خواص نزدیک به سرب و در عین حال غیر سمی، با کارایی بالا و به‌عنوان جایگزین برای سلول‌های خورشیدی پیدا کرده‌اند. در میان این مواد، برخی از پروسکایت‌های بدون سرب پاسخ‌های فتوولتائیکی امیدوارکننده‌ای داشته‌اند [3,8]. فلزاتی مانند قلع (Sn)، ژرمانیوم (Ge)، تیتانیوم (Ti)، نقره (Ag)، بیسموت (Bi) و مس (Cu) می‌توانند به عنوان جایگزینی برای سرب در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC^2) استفاده شوند [7].

پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم ($VODP^3$)، با فرمول کلی A_2BX_6 ، شاخه جدیدی از پروسکایت‌های هالیدی بدون سرب با خواص نویدبخش برای سلول‌های

1 Power Conversion Efficiency

2 Perovskite Solar Cell

3 Vacancy-Ordered Double Perovskite

هدف ما استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)^[22,23] برای محاسبه خواص حالت پایه (از جمله خواص ساختاری و الکترونی) و استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT)^[24,25] برای مطالعه خواص اپتیکی پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم Cs_2TiX_6 (X=Cl, Br and I) بر پایه Ti است. ما به کمک بسته محاسباتی Turbo_TDDFT که بر پایه روش لیوویل و لنکوزوس است [26-32]، طیف جذب این ترکیبات را به دست آورده‌ایم و با نتایج تجربی و محاسباتی موجود مقایسه کرده‌ایم.

روش محاسباتی

محاسبات بر مبنای اصول اولیه، با رهیافت DFT که در بسته محاسباتی کوانتوم - اسپرسو (QE³) پیاده‌سازی شده، انجام شده است [33,34]. از شبه‌پتانسیل‌های فوق هموار [35] و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA-PBE) [36] برای محاسبه برهمکنش تبادل-همبستگی استفاده شده است. طرح مونخورست و پک⁴ [37] برای مش‌بندی اولین ناحیه بریلوین (BZ⁵) برای مجموعه معینی از نقاط k به صورت $4 \times 4 \times 4$ بهینه شده است. همچنین آستانه همگرایی انرژی با دقتی برابر با 10^{-8}eV تخمین زده شده است و انرژی قطع بسط تابع موج و چگالی الکترونی برحسب امواج تخت برای تمام ساختارها به ترتیب تا 50 و 250 ریدبرگ بهینه شده‌اند. مکان اتم‌ها با انجام فرآیند واهلش تا رسیدن به دقت (Ryd/a.u.) 10^{-5} بهینه‌سازی شده است. خواص حالت برانگیخته با استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان از طریق بسته محاسباتی Turbo_TDDFT [27-31] محاسبه شده است. ما از روش توربو-لنکوزوس که به عنوان یک پودمان در بسته QE طراحی شده و قطبش‌پذیری دینامیکی⁶ را محاسبه می‌کند [28]، استفاده می‌کنیم. محاسبات اپتیکی با همان تقریب حالت پایه انجام شده است. برای به دست آوردن یک طیف همگرا، تعداد تکرارها در چرخه بازگشتی لنکوزوس را بهینه کردیم و ضرایب لنکوزوس با روش برون‌یابی ثابت [27] تا 10000 برون‌یابی شده است.

پروسکایتی بدون سرب Cs_2TiX_6 (X = Br, Cl, I) حداکثر کارایی آنها بیشتر از 30٪ تخمین زده شده است [15]. در مورد سلول‌های خورشیدی مبتنی بر Cs_2TiI_6 ، تعداد مطالعات بسیار محدود است و اکثر مطالعات با داده‌های تجربی سازگاری ندارند. در سال 2021، پنگ ژائو و همکارانش [16] نشان دادند که پروسکایت Cs_2TiI_6 دارای بازدهی تبدیل انرژی، 22/70٪ برای سلول‌های خورشیدی تک اتصالی و بازدهی تبدیل انرژی، 26/78٪ برای سلول‌های خورشیدی چند اتصالی یکپارچه تمام پروسکایتی است. همچنین در سال 2022، چاپری و همکاران [17] پروسکایت دوگانه دارای تهی‌جای منظم Cs_2TiI_6 را به عنوان ماده جاذب مفید و بسیار کارآمد در دستگاه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی بدون سرب نشان دادند. آنها یک سلول خورشیدی پروسکایتی با عملکرد بالا با بازدهی تبدیل انرژی، 22/5٪، در دمای محیط و 22/84٪ در دمای 270 K ارائه کردند. اخیراً نیز ارمی و همکاران [18] به شکل عددی امکان استفاده از Cs_2TiI_6 را به عنوان یک لایه فعال در PSCها نشان دادند و به بازدهی قابل توجه 21/17 درصد دست یافتند. پروسکایت‌های Cs_2TiBr_6 به دلیل چندین مزیت بالقوه نسبت به سایر مواد فوتوولتائیک پروسکایتی غیرآلی، در زمینه تحقیقات سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیب پایداری حرارتی و رطوبتی را در مقایسه با سایر پروسکایت‌های معدنی مانند پروسکایت‌های مبتنی بر سرب (مانند CsPbBr_3) نشان داده است، بنابراین؛ ترکیب مذکور را برای کاربردهای طولانی مدت در شرایط محیطی مختلف مناسب‌تر می‌کند.

برای سلول‌های خورشیدی مبتنی بر Cs_2TiBr_6 به راندمان تبدیل توان 24/82٪ \approx (PCE) دست یافتند. این امر این ترکیب را به یک جایگزین سازگار با محیط زیست و ایمن‌تر برای کاربردهای سلول خورشیدی تبدیل می‌کند. علاوه بر این، نشان داده شده است که Cs_2TiBr_6 دارای گاف نواری مناسب برای جذب نور خورشیدی است، که به آن اجازه می‌دهد به طور مؤثر نور خورشید را مهار کرده و آن را به الکتریسیته تبدیل کند که منجر به سلول‌های خورشیدی سبک‌تر و مقرون به صرفه‌تر می‌شود [19]. آزمایش انجام شده توسط شیوش و همکاران [20] حداکثر PCE، 29/13٪ را در PSCهای مبتنی بر Cs_2TiBr_6 نشان داد. در حالی که موتاکین و همکاران [21] عملکرد فوتوالکتریک یک دستگاه سازگار با محیط، PSC مبتنی بر Ti را بررسی کردند و ساختار پیشنهادی آنها پایداری حرارتی عالی و بازدهی 19/3٪ را در شرایط عملیاتی بهینه نشان داد.

1 Density Functional Theory

2 Time-Dependent Density Functional Theory

3 Quantum Espresso

4 Monkhorst-Pack

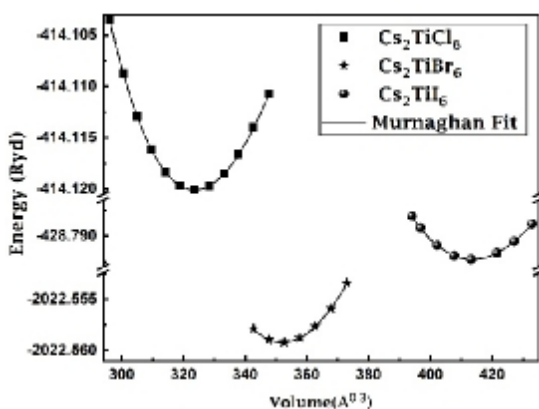
5 Brillouin Zone

6 Dynamical Polarizability

نتایج و بحث

حالت برج - مورناگون [38] برازش شد، که در شکل 2 مشاهده می‌شود. ثابت شبکه بهینه شده (a) بر حسب آنگستروم برای آنها در جدول 2 نمایش داده شده است. نتایج پارامترهای شبکه بهینه‌شده با نتایج دیگران در توافق هستند [13, 39-50].

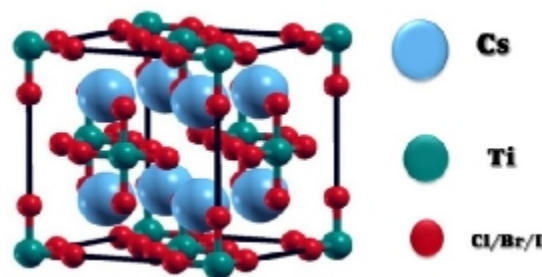
از مقایسه نمودار هر سه ترکیب، دیده می‌شود که مطابق با قانون تجربی پاولینگ که نشان می‌دهد فاصله کاتیون - آنیون توسط مجموع شعاع تعیین می‌شود، با رشد عدد اتمی آنیون‌ها (Cl, Br or I) ثابت شبکه بزرگ‌تر در نتیجه طول پیوند افزایش می‌یابد. مقادیر مدول حجمی به‌دست‌آمده بر حسب GPa نیز در جدول 2 گزارش شده است.



شکل 2. انرژی‌های محاسبه شده در حجم‌های مختلف با تقریب PBE (نمادهای دایره، مربع و ستاره برای سه ساختار) که با معادله حالت مورناگون (خطها) برازش داده شده است.

پایداری پروسکایت‌ها دارای دو جنبه است: پایداری بلورشناختی که با ضریب تحمل گلداسمیت¹ مشخص می‌شود و پایداری ترمودینامیکی که در برابر تجزیه به فازهای رقیب از منظر انرژی سنجیده می‌شود. به‌منظور بررسی پایداری بلورشناختی ساختارها ما دو شاخص مهم را محاسبه می‌کنیم که عبارت‌اند از ضریب تحمل (t) و عامل هشت‌وجهی² (n). ضریب تحمل یک عدد بدون بعد است و برای ارزیابی اینکه آیا در ترکیبات بررسی‌شده، کاتیون Cs می‌تواند چارچوب هشت‌وجهی $[TiX_6]^{2-}$ را در ساختارهای مکعبی حفظ کند یا خیر، استفاده می‌شود. قابل توجه است که ضریب تحمل به طور مستقیم به نسبت شعاع کاتیون Cs، هالید و یون Ti بستگی دارد و رابطه ضریب تحمل به‌صورت زیر تعریف می‌شود [51-54]:

اکثر پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم، در فاز مکعبی با گروه فضایی $(No. 225)Fm\bar{3}m$ در دمای اتاق در حالت پایه شکل می‌گیرند [10, 11]. در ابتدا با استفاده از بسته محاسباتی QE [34] پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم Cs_2TiX_6 (X=Cl, Br and I) شبیه‌سازی شدند. بعد از بهینه‌سازی پارامترهای داخلی از جمله انرژی قطع بسط تابع موج و چگالی الکترونی، تعداد نقاط k و ثابت شبکه، یک ساختار پایدار برای هر کدام از این پروسکایت‌ها به‌دست آمد. در این ترکیبات، ساختار هندسی از هشت وجهی‌های $Ti(Cl/Br/I)_6$ تشکیل شده است که فضای بین آنها توسط کاتیون‌های Cs^+ اشغال شده است. یاخته قراردادی ترکیب‌های بررسی‌شده در شکل 1 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اتم‌های Ti توسط 6 یون هالید و همچنین یون‌های Cs^+ توسط 12 یون هالید احاطه شده‌اند. مقادیر میانگین بهینه شده فاصله تعادلی اتم‌ها با همسایگان اول در جدول 1 گزارش شده است. سپس به کمک این ساختارهای بهینه‌شده خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی هر یک از این پروسکایت‌های دوگانه بحث و بررسی شد.



شکل 1. یاخته قراردادی ترکیب‌های Cs_2TiX_6 (X = Cl, Br or I)

جدول 1. مقادیر میانگین بهینه شده فاصله تعادلی اتم‌ها با همسایگان اول (بر حسب آنگستروم) برای Cs_2TiX_6 (X = Cl, Br or I)

Bond length(\AA^0)	Cs_2TiCl_6	Cs_2TiBr_6	Cs_2TiI_6
Cs- X	3,780	3,923	4,186
Ti-X	2,374	2,542	2,791

خواص ساختاری

برای شبیه‌سازی خواص ساختاری، انرژی کل هر کدام از ترکیب‌های Cs_2TiCl_6 ، Cs_2TiBr_6 و Cs_2TiI_6 را در حجم‌های مختلف برای تخمین پارامتر شبکه تعادلی محاسبه نموده و نمودارهای انرژی - حجم به‌دست‌آمده توسط معادله

1 Goldschmidt Tolerance Factor

2 Octahedral Factor

که μ کوچک‌تر از 0/414 است، کاتیون Ti با آنیون‌های X در هشت‌وجهی در تماس نیست، که منجر به یک عدد هم‌آرایی کمتر می‌شود و در نتیجه سامانه کمی ناپایدار می‌شود. به طور تجربی نشان داده شده است که یک پروسکایت هالیدی را می‌توان با یک فاکتور هشت‌وجهی کمتر از 0/414 هم‌سنتز کرد [54]. مقدار فاکتور هشت‌وجهی برای ترکیب Cs_2TiCl_6 به محدوده تعیین شده نزدیک‌تر است و بهتر از دو ترکیب دیگر است. اگرچه محاسبه t و m برای ارزیابی پایداری پروسکایت‌های هالیدی توسط بسیاری از گروه‌ها استفاده شده است، برای درک دقیق‌تر از پایداری باید با روش‌های نظری پیشرفته‌تر مانند نظریه تابعی چگالی ارزیابی انجام شود.

یک رویکرد رایج برای ارزیابی پایداری بلوری، محاسبه انرژی تجزیه به فازهای ثانویه است. انرژی هم‌دوسی¹ به‌عنوان انرژی مورد نیاز برای جداسازی ترکیب مورد نظر به اتم‌های تشکیل‌دهنده سامانه تعریف می‌شود. محاسبات انرژی برای اتم‌ها و بلورهای منزوی با همان سطح دقت انجام شده است تا مقدار دقیق انرژی هم‌دوسی به‌دست آید. انرژی هم‌دوسی ترکیبات پروسکایتی Cs_2TiX_6 به‌صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$E_{coh}(eV/atom) = \frac{E(\text{Cs}_2\text{TiX}_6) - 2E(\text{Cs}) - E(\text{Ti}) - 6E(\text{X})}{9} \quad (2)$$

که $E(\text{Cs}_2\text{TiX}_6)$ انرژی کل حالت پایه ترکیب‌ها است و

$$\tau = \frac{r_{\text{Cs}} + r_{\text{X}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Ti}} + r_{\text{X}})} \quad (1)$$

که r_{Ti} و r_{Cs} به ترتیب شعاع یونی کاتیون‌های Cs و Ti هستند و r_{X} شعاع یونی آنیون جایگاه X است. مقدار مناسب τ برای پروسکایت‌های هالیدی در ساختار مکعبی در محدوده 0/85 تا 1/11 گزارش شده است [51-55]. در حالی که برای ساختارهای پروسکایتی غیرهالیدی، اگر مقدار ضریب تحمل در محدوده $0/8 < t < 1$ باشد، ساختار پایدار است [55]. عامل هشت‌وجهی m را بر اساس قانون پاولینگ (یعنی قانون نسبت شعاع) محاسبه کردیم، که نسبت r_{Ti} به r_{X} است. این کمیت ارزیابی می‌کند که آیا کاتیون Ti می‌تواند در حفره‌های هشت‌وجهی زیرشبه‌کاه‌های آنیونی جایگاه X قرار بگیرد یا خیر. برای تثبیت هشت‌وجهی $[\text{TiX}_6]^{2-}$ ، به $m < 0/592$ نیاز است. در این محدوده کاتیون Ti با شش آنیون X در تماس است، اما آنیون‌های X در فاصله‌ای از یکدیگر قرار می‌گیرند که دافعه متقابل آنها کمینه باشد [53].

ما t و m را با در نظر گرفتن یون‌های تشکیل‌دهنده به‌عنوان کره‌های صلب فشرده محاسبه کردیم و از شعاع‌های یونی شانون Cs^+ ، Ti^{4+} ، Cl^- ، Br^- و I^- استفاده کردیم که به ترتیب 1/880، 0/605، 1/810، 1/960 و 2/200 آنگستروم هستند [56]. t و m محاسبه شده در جدول 2 نشان داده شده‌اند. نتایج مربوط به فاکتورهای تحمل نشان می‌دهند که هر سه این ساختارها پایدار هستند و در محدوده تعیین شده

جدول 2. مقایسه ویژگی‌های ساختاری و الکترونی محاسبه شده با تقریب PBE برای ترکیب‌های Cs_2TiX_6 (X = Cl, Br or I).

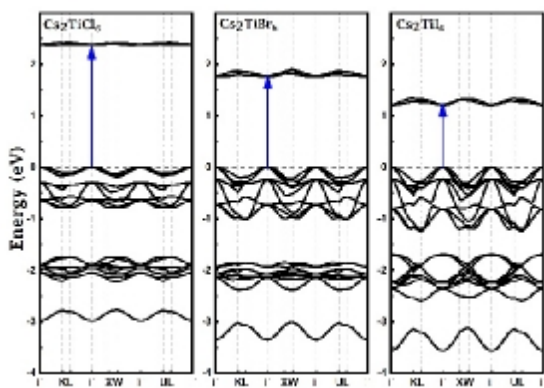
	Cs_2TiCl_6			Cs_2TiBr_6			Cs_2TiI_6		
	This work	Expt.	Calc.	This work	Expt.	Calc.	This work	Expt.	Calc.
a (Å)	10,90	10,235 ^d	10,56 ^{b,f}	11,08	10,92 ^a , 10,62 ^m	10,99 ^b ; 10,98 ^c 11,025 ^f ; 10,69 ^m	11,83	11,67 ^a	11,68 ^b , 11,82 ^c 11,31 ^k , 11,63 ^f
B (GPa)	25,6	-	30,25 ^g	7,3	-	-	18,1	-	12,81 ⁿ
E_{coh} (eV/atom)	-3,61	-	-3,855 ^p	-3,19	-	-	-2,74	-	-
τ	1,080	-	1,020 ^b	1,058	-	1,0006 ^b	1,028	-	0,976 ^b
μ	0,334	-	0,336 ^b	0,309	-	0,308 ^b	0,275	-	0,275 ^b
E_g (eV)	2,37	2,75, 2,3 ^d	2,3 ^d ; 2,219 ^b	1,77	1,78 ^a	2,01 ^a ; 1,6 ^f 1,52 ^b ; 1,81 ^m	1,21	1,02 ^a	1,21 ^a ; 0,829 ^b 0,98 ^{c,n} ; 0,998 ^k

a [13], b [39], c [47], d [48], e [41], f [42], g [45], m [43], n [44], k [46], r [40,49], p [50].

قرار دارند. از مقادیر عامل‌های هشت‌وجهی، متوجه می‌شویم که در این ساختارهای پروسکایتی هالیدی مبتنی بر تیتانیوم

خواص الکترونی

ساختار نواری ترکیبات پروسکایتی بررسی شده برای حالت پایدار در رهیافت میدان خودسازگار برای مسیره‌های تقارنی مرسوم در منطقه اول بریلوئن شبیه‌سازی شده و در شکل 4 نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که مبدأ انرژی صفر منطبق با بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است و مقیاس انرژی بر حسب الکترون‌ولت است. نتایج حاصله نشانگر وجود گاف نواری مستقیم در نقطه G با بزرگی 2,37، 1,77 و 1,21 eV به ترتیب برای ساختارهای Cs_2TiCl_6 ، Cs_2TiBr_6 و Cs_2TiI_6 است که با افزایش شعاع هالوژن، گاف نواری کاهش می‌یابد و در توافق خوبی با نتایج حاصل از کارهای نظری و تجربی پیشین [50-39، 13] است. در نظریه تابعی چگالی با به‌کار بردن تقریب‌هایی همچون چگالی موضعی و انواع مختلف تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته که تاکنون برای جمله انرژی تبدیلی - همبستگی استفاده شده است، سهم انرژی خود برهم‌کنشی الکترون‌ها در جمله هارتری حذف نمی‌شود و این خود منشأ خطای گاف انرژی در نظریه تابعی چگالی است.



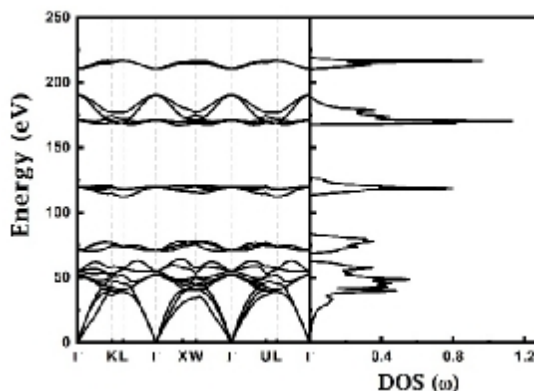
شکل 4. ساختار نوار انرژی محاسبه شده با تقریب PBE.

در پروسکایت‌های دوگانه هالیدی مبتنی بر تیتانیوم، یون Ti^{4+} دارای شعاع اتمی نسبتاً کوچک و نیروی اتصال قوی بر روی الکترون‌ها است و جفت‌شدن الکترون‌ها آسان نیست؛ بنابراین؛ می‌توان نتیجه گرفت که در نظر گرفتن اثر اسپین - مدار روی موادی که دارای عناصر سبک‌تری هستند نسبت به عناصر سنگین (همچون سرب) تأثیر بسیار کمتری دارد. طبیعت مستقیم بودن گاف یک ویژگی تأثیرگذار برای جذب است. گاف نواری (E_g) محاسبه شده ترکیب‌ها با تقریب PBE در جدول 2 نشان داده شده است. از آنجاکه یون کلر نسبت به یون برم سبک‌تر و همچنین یون ید سنگین‌تر از

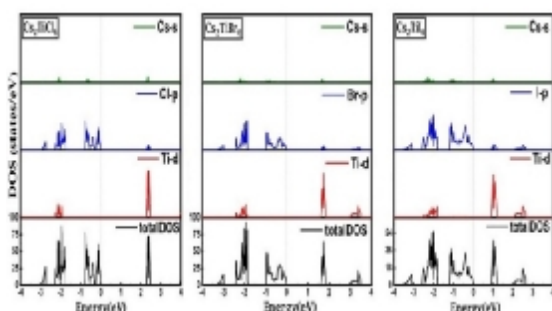
$E(\text{Cs})$ ، $E(\text{Ti})$ ، $E(\text{X})$ ، انرژی اتم‌های منزوی است. برای دستیابی به آن، انرژی هر اتم با در نظر گرفتن یک سلول به‌اندازه کافی بزرگ (ساختار FCC) که فقط یک اتم دارد، محاسبه شده است. اندازه سلول به‌اندازه‌ای افزایش یافته است که همگرایی انرژی باتوجه به اندازه سلول کمتر از Ryd 0/001 به دست می‌آید. در نهایت با تقسیم انرژی همدوسی بهینه به دست آمده بر تعداد کل اتم‌های هر ترکیب، میانگین پارامتر مطالعه شده در هر اتم محاسبه شده است. انرژی همدوسی بر واحد اتم (E_{coh}) بر حسب الکترون‌ولت بر اتم ترکیبات مدنظر ما در جدول 2 گزارش شده است. منفی بودن مقدار انرژی همدوسی‌ها نشان‌دهنده پایدار بودن هر سه ترکیب از منظر ترمودینامیکی است. از مقایسه مقادیر انرژی همدوسی می‌توان فهمید که ترکیب Cs_2TiCl_6 از بقیه ترکیب‌ها پایدارتر است. پروسکایت دوگانه حاوی ید ظاهراً از نظر تجزیه پایداری کمتری از بقیه دارد.

البته قابل ذکر است که یکی از دیگر روش‌های بررسی پایداری سازه‌ها، مطالعه پایداری دینامیکی است. در مراجع [40، 47 و 48] خواص فونونی برای این ترکیبات محاسبه شده است و ادعا شده که این سامانه‌ها پایدار هستند و می‌توانند تحت شرایط تجربی مناسب سنتز شوند. ما برای اطمینان خاطر طیف فونونی ترکیب Cs_2TiCl_6 را محاسبه کرده‌ایم (شکل 3) که با روند به‌دست آمده در این مراجع [40، 47 و 48] همخوانی دارد.

بنابراین؛ پایداری دینامیکی ارائه شده در مقالات فوق، را به‌عنوان پیش‌فرض در نظر گرفته‌ایم. باتوجه به نتایج فوق و تجزیه و تحلیل مقادیر انرژی‌های همدوسی، به‌طور کلی می‌توان گفت که ترکیب Cs_2TiCl_6 نسبت به سایر ترکیبات پایدارتر است و نتایج آن با نتایج سایرین تطابق خوبی دارد [41-50].



شکل 3. طیف فونونی و چگالی حالت‌های فونونی برای Cs_2TiCl_6



شکل 5. چگالی حالت‌های کلی و جزئی اتم‌های تشکیل دهنده،

محاسبه شده با تقریب PBE

خواص اپتیکی

طیف جذب پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم Cs_2TiX_6 ($X=\text{Cl, Br and I}$) را به کمک بسته محاسباتی Turbo_TDDFT که در چارچوب نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان و بر پایه روش لیوویل و لنکزوس است، با استفاده از تقریب GGA محاسبه کردیم. محاسبات Turbo-TDDFT طیف جذب را در نقطه Γ با استفاده از ساختارهای بهینه شده به دست می‌آورد [26-32]. استفاده از محاسبات نقطه Γ برای این پروسکایت‌های دوگانه را می‌توان با محاسبات ساختار نوار الکترونی که با یک شبکه 81 نقطه‌ای در امتداد یک مسیر تقارنی بالا انجام شد، با مشابهت با مرجع [31] توجیه کرد. نتایج ساختارهای نواری ما نشان می‌دهد که برای هر سه ساختار کمترین گاف انرژی (تفاوت بین نوارهای رسانش و ظرفیت) همیشه در نقطه Γ رخ می‌دهد، در حالی که در سایر نقاط تقارنی اختلاف انرژی بیشتری را نشان می‌دهد. این موضوع می‌تواند نشان دهد که اولین انتقال الکترونی موجود در طیف جذبی عمدتاً در نقطه Γ رخ می‌دهد. از مزیت‌های این رهیافت این است که طیف کامل سامانه تحت یک محدوده گسترده بسامدی محاسبه می‌شود [30-26]. در روش لیوویل و لنکزوس معادلات کوهن-شم وابسته به زمان به وسیله ابرعملگر کوانتمی لیوویلی بیان می‌شود و سپس قطبش‌پذیری و دیگر توابع پاسخ را از قطری کردن ابرعملگر لیوویلی به دست می‌آورند [28]. از آنجا که حل مستقیم معادله لیوویلی به ازای هر مقدار بسامد متفاوت، کار پرزحمت و زمان‌بری است، از فرمول‌بندی لنکزوس استفاده می‌شود که یک ماتریس سه قطری به طور تکراری ساخته می‌شود و می‌تواند برای حل مسئله یک حل تقریبی ارائه کند. اگر یک میدان الکتریکی ضعیف به سامانه اعمال شود، در تقریب دوقطبی پاسخ سامانه‌های مولکولی به تابش الکترومغناطیسی در فضای فوری به وسیله تانسور قطبش‌پذیری دینامیکی تعیین می‌شود:

یون برم است، طول پیوند Ti-Cl به طور قابل توجهی کوچک‌تر از پیوند Ti-Br است و طول پیوند Ti-I نیز بزرگ‌تر از پیوند Ti-Br است. بنابراین؛ با بزرگ‌تر شدن شعاع یون‌های هالیدی، مقادیر گاف نواری روند نزولی را نشان می‌دهند که علت آن کاهش پتانسیل یونیزاسیون با کاهش شعاع هالیدها است. در واقع، حالت‌ها به سمت انرژی‌های پایین‌تر حرکت می‌کنند و باعث افزایش گاف نواری می‌شوند. از طرفی، این امر باعث افزایش برهم‌کنش بین یون هالید و اتم Ti می‌شود که به نوبه خود در خواص ساختار نواری بسیار تأثیرگذار است. بنابراین؛ از جایگاه آنیون X می‌توان برای تنظیم گاف نواری استفاده کرد. از جمله خصوصیات مفید مواد پروسکایتی دوگانه بر پایه Ti، گاف نواری مناسب در محدوده 0,1 تا 1,8 eV و همچنین پایداری بالا، جذب نوری عالی و تحمل نقص است که آنها را مناسب کاربردهای فتوولتائیک می‌کند [13]. در واقع طبق نظریه شاکلی - کوئیسر¹ منطقه بهینه برای گاف نواری که ترکیبات را مناسب برای ساخت پنل‌های خورشیدی تک اتصالی می‌سازد بین 0,9-1,6 eV است و آن‌هایی که گاف نواری نزدیک به این محدوده دارند در سلول‌های خورشیدی چند اتصالی متوالی با سیلیکون استفاده می‌شوند [5]. در بین این ترکیب‌های مدنظر، پروسکایت دوگانه Cs_2TiI_6 مناسب ساخت سلول‌های خورشیدی تک‌پیوندی است. همچنین، می‌توان از ترکیب Cs_2TiBr_6 برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی چند اتصالی استفاده کرد و عملکرد آنها از نظر فنی امکان‌پذیر است.

در شکل 5 منحنی چگالی حالت‌های (DOS^2) کلی و جزئی مربوط به اتم‌های مختلف برحسب انرژی نمایش داده شده است. تجزیه و تحلیل ویژگی‌های اوربیتال‌های ترکیبات پروسکایت دوگانه بررسی شده نشان می‌دهد که پایین‌ترین نوار رسانش (CB) عمدتاً توسط اوربیتال Ti-d تشکیل شده است، در حالی که بالاترین نوارهای ظرفیت (VB) عمدتاً از توزیع اوربیتال‌های آنیونی X-p ایجاد شده‌اند که مطابق با گزارش‌های قبلی است. اوربیتال 6s یون Cs^+ در توزیع الکترونی نوارهای نزدیک به سطح فرمی نقش چندانی ندارند و بنابراین؛ تأثیر قابل توجه مستقیمی بر خواص الکترونی پروسکایت‌های دوگانه هالیدی ندارند. با این حال، آنها خنثی بودن بار کلی و پایداری ساختار را حفظ می‌کنند.

1 Shockley-Queisser (SQ) Model

2 Density of States

Cs_2TiI_6 به ترتیب 2/4، 1/65 و 0,899 الکترون ولت برآورد شده است که با مقادیر گاف نواری مطابقت دارد. همچنین گاف اپتیکی محاسبه شده با نتایج آزمایشگاهی و نتایج دیگر روش‌های محاسباتی موجود، توافق نسبتاً خوبی دارد [50-39، 13].

اولین بیشینه در طیف جذب نشان‌دهنده اولین حالت برانگیخته است. بیشینه اول تنها مربوط به برانگیختگی اول است و بیشینه‌های بعدی ممکن است با چندین تا از دیگر برانگیختگی‌ها مرتبط باشند [28]. از شکل 7 مشخص است که در پنجره‌های انرژی بین 1 تا 5 eV چندین قله وجود دارد که مربوط به انتقال‌های الکترونی است. انرژی مربوط به لبه جذب و سه قله اول که به دلیل انتقال (بین نواری) نوار ظرفیت به نوار رسانش است در شکل 7 مشخص شده است. در طیف جذب هر چه قله‌های لبه نوار جذب به سمت ناحیه مادون قرمز باشد نشان‌دهنده خواص اپتیکی بهتر است.

از مقایسه طیف جذب محاسبه شده برای پروسکایت‌های دوگانه Cs_2TiX_6 (X=Cl, Br and I)، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب حاوی هالید ید جذب بهتری دارد. در واقع شروع لبه جذب انتقال طیف قرمز آشکارتری نسبت به دو هالید دیگر دارد. همچنین قله‌های موج Cs_2TiI_6 نسبت به Cs_2TiBr_6 و Cs_2TiCl_6 یک انتقال طیف قرمز قابل توجهی به سمت ناحیه مادون قرمز دارند که نشان‌دهنده بهبود خواص اپتیکی است. در ترکیب شامل هالید Cl قله‌ها همراه با یک انتقال طیف آبی، مقدار جذب پایین‌تری هم دارند که نشان‌دهنده ضعیف‌تر شدن خواص اپتیکی این سامانه است. بنابراین؛ نسبت به ترکیب حاوی هالید Br نیز رفتار جذب ضعیف‌تری نشان می‌دهد.

در شکل 7 به وضوح می‌توان دید که در انرژی‌های کمتر از انرژی گاف ضریب جذب مقدار ناچیزی دارد، بنابراین؛ در این محدوده، محیط شفاف است. هرچه جذب در ناحیه مرئی بهتر باشد؛ خواص نوری نیز بهبود زیادی پیدا خواهند کرد. همچنین اگر در نواحی مرئی، جذب هرچند کوچکی وجود داشته باشد و ضریب بازتاب هم کم باشد، می‌توان ماده را به‌عنوان یک لایه شفاف که جذب کمی دارد و ضد بازتابش است، در سطح سلول‌های خورشیدی استفاده کرد. در هر سه ترکیب محدوده جذب در ناحیه نور مرئی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و شاهد وجود چند قله در این ناحیه هستیم. مقدار جذب در محدوده مرئی برای هر سه ترکیب از مرتبه 10^5 cm^{-1} است.

اگر در نواحی فرابنفش ضریب جذب و ضریب بازتابش

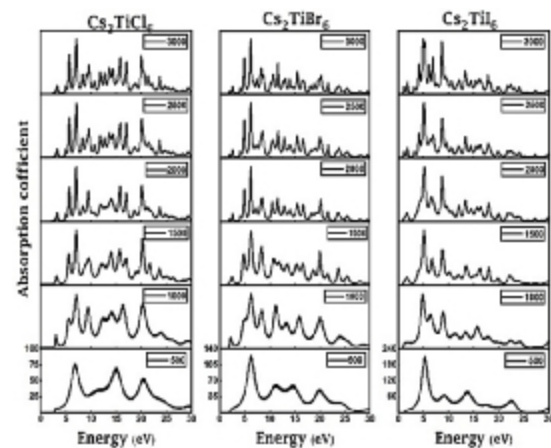
$$d_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad (3)$$

قطبش‌پذیری دینامیکی یک راه دسترسی به طیف حالت‌های برانگیخته است. طبق قانون طلایی فرمی بین ضریب جذب و قسمت موهومی عناصر قطری قطبش‌پذیری رابطه مستقیمی وجود دارد.

$$I(\omega) \propto \omega \text{Im}(\bar{\alpha}(\omega)) \quad (4)$$

که $\alpha(\omega)$ میانگین قطبش‌پذیری دینامیکی است [28]. در بسته محاسباتی توربو - لنکزوس برای به‌دست آوردن طیف جذب الکترونی واقعی و دقیق و همچنین رسیدن به همگرایی لازم، تعداد مراحل تکرار چرخه‌های لنکزوس باید بهینه شود. بدین منظور از تعداد چرخه‌های لنکزوس متفاوت از 500 تا 3000 با گام 500 استفاده کردیم. همان‌طور که در شکل 6 نشان داده شده است، مقدار بهینه‌شده چرخه‌ها برای ترکیب‌های Cs_2TiBr_6 و Cs_2TiCl_6 برابر 2000 و برای ترکیب Cs_2TiI_6 مقدار 2500 برآورد شده است.

طیف جذب الکترونی نهایی برای ساختارهای بررسی‌شده به‌ازای مقادیر بهینه‌شده چرخه‌های لنکزوس محاسبه و در شکل 7 نمایش داده شده است. لبه جذب، جایی از منحنی است که ماده شروع به جذب می‌کند و آستانه شروع طیف جذب هم نامیده می‌شود.



شکل 6. طیف جذب به ازای تعداد چرخه‌های لنکزوس متفاوت.

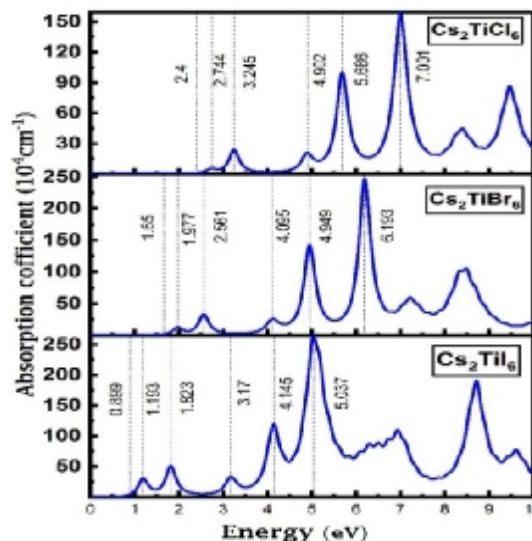
انرژی لبه جذب را می‌توان به گاف اپتیکی نسبت داد و انرژی آن معادل با انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از بالاترین لایه ظرفیت به پایین‌ترین لایه رسانش است. انرژی لبه جذب برای ساختارهای Cs_2TiCl_6 ، Cs_2TiBr_6 و

مناسب برای این نوع پنل‌های خورشیدی است. در کل این مواد جذب قابل توجهی را از خود نشان می‌دهند. زیرا ضریب جذب به سرعت افزایش می‌یابد. این جذب قابل توجه یک ویژگی منحصربه‌فرد برای این دسته از نیمه‌رساناها است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از محاسبات ابتدایه‌ساکن دریافتیم که پروسکایت‌های هالیدی Cs_2TiX_6 ($X=\text{Cl, Br or I}$)، خواص الکترونی و اپتیکی جالبی را به‌عنوان مواد جذب نور مرئی برای کاربردهای فتوولتائیک ارائه می‌دهند. مشخص شد که این پروسکایت‌ها می‌توانند فوتون‌ها را در محدوده مرئی جذب کنند و ضریب جذب مناسبی از مرتبه 10^5cm^{-1} دارند. گاف اپتیکی محاسبه شده برای ترکیب Cs_2TiI_6 در محدوده پهنای نوار بهینه (0,9-1,6 eV) برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی تک‌پیوندی است. اگرچه گاف اپتیکی ترکیب Cs_2TiBr_6 کمی بالاتر از محدوده پهنای نوار بهینه شاکلی - کوئیسر است، اما می‌توان از آن در سلول‌های خورشیدی چند اتصال‌ی یکپارچه پروسکایتی استفاده کرد. در ترکیب Cs_2TiCl_6 نیز، اگرچه عملکرد اپتیکی اندکی کاهش می‌یابد، اما سامانه پایدارتر می‌شود. در این مقاله، پروسکایت‌های بررسی‌شده رفتار جذب خوبی را نشان می‌دهند. این پارامترهای جذب مناسب، کاربرد پروسکایت‌های هالیدی مبتنی بر Ti را برای سلول‌های خورشیدی نشان می‌دهد. بنابراین؛ پروسکایت‌های دوگانه دارای تهی‌جای منظم مبتنی بر Ti می‌توانند هم آلودگی سرب و هم مسائل ناپایداری شایع در کاتیون آلی مربوط به پروسکایت‌های هیبریدی حاوی سرب را برطرف کنند.

نسبتاً بالا باشد، ماده می‌تواند به‌عنوان حفاظ موج الکترومغناطیسی فرابنفش استفاده شود. از مشاهده شکل‌ها کاملاً آشکار است که قوی‌ترین قله‌ها در این محدوده قرار دارند. مقدار انرژی دریافتی از نور خورشید در سطح زمین تقریباً به ترتیب برابر با 47، 46 و 7 درصد نور مادون قرمز،



شکل 7. طیف جذب اپتیکی به ازای مقدار بهینه شده تعداد تکرارهای چرخه لکزوس.

مرئی و فرابنفش است [57]. با بررسی سطح زیر منحنی ترکیبات بررسی‌شده مشاهده می‌کنیم که سطح زیر منحنی جذب برای ترکیب Cs_2TiI_6 بیشتر از سایر ترکیبات در هر دو محدوده مرئی و فرابنفش ارزیابی شده است. بنابراین؛ دوباره می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب Cs_2TiI_6 نسبت به دو ترکیب دیگر برای سلول خورشیدی کارآمدتر است. البته ترکیب Cs_2TiBr_6 نیز سطح زیر منحنی جذب آن در نواحی مرئی و فرابنفش نسبتاً زیاد است و با توجه به گاف نوری آن، که در محدوده سلول‌های خورشیدی چند اتصال‌ی قرار دارد،

References

- [1] E Kabir, et al., *Renew Sustain Energy Rev* 82 (2018) 894–900. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>
- [2] NREL, Best research-cell efficiency chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] S J Adjogri and E L Meyer, *Molecules*. 25(21) (2020) 5039. <https://doi.org/10.3390/molecules25215039>
- [4] L Chu, et al., *Nano-Micro. Lett.* 11(1) (2019) 1–18. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0244-6>
- [5] T. Kirchartz and U Rau, *Adv. Energy Mater.* 8(28) (2018)1703385.

منابع

- <https://dx.doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00039>
- [6] S. Ahmed, et al. *ACS Appl Energy Mater*, 7(4), (2024) 1382–1397 <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02327>
- [7] A. E. Magdalin, et al. *Results Eng*, (2023) 101438. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101438>
- [8] X Wang, et al., *Mater. Chem. Front.* 3(3) (2019) 365–375. <https://doi.org/10.1039/C8QM00611C>
- [9] N S Arul, V D Nithya (eds.) , *Revolution of Perovskite, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, Springer Nature Singapore Pte

- Ltd, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1267-41>
- [10] V. Pecunia, et al., Lead-free halide perovskite photovoltaics: Challenges, open questions, and opportunities. *APL Mater* 8(10) (2020) 100901. <https://doi.org/10.1063/5.0022271>
- [11] Q A Akkerman, and L Manna, *ACS Energy Lett.* 5(2) (2020) 604-610 <https://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00039>
- [12] X G Zhao, et al., *Joule.* 2(9) (2018) 1662-1673. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.017>
- [13] M. G. Ju, et al., *ACS Energy Lett.* 3(2) (2018) 297-304. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01167>
- [14] M. Chen, et al., *Joule.* 2(3) (2018) 558-570. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.009>
- [15] A. Ashfaq, et al. *Mater Today Commun.* 35, (2023). 106016. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106016>
- [16] P. Zhao, et al., *Nano. Res.* 15(3) (2022) 2697-2705. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3801-5>
- [17] I. Chabri, A. Oubelkacem, and Y. Benhouria, In: *E3S Web of Conferences* .336(00050) EDP Sciences. (2022). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202233600050>
- [18] S. S. Urmi, et al. *Nanomaterials*,13(14), (2023) 2100. <https://doi.org/10.3390/nano13142100>
- [19] M. K. Hossain, et al. *Adv Electron Mater*, (2024) 2400348 <https://doi.org/10.1002/aelm.202400348>
- [20] K. Shivesh, et al. *Int J Energy Res* 46, (2022)6045. <https://doi.org/10.1002/er.7546>
- [21] M. Mottakin, et al. *Optik*, 272, (2023) 170232. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170232>
- [22] P. Hohenberg, and W. Kohn, *J. Phys. Rev.* 136 (1964) 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [23] W. Kohn, and L. Sham, *J. Phys. Rev.* 140 (1965) 1133. https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7_30
- [24] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
- [25] M. A. L. Marques, et al., *Time-dependent density functional theory, LectureNotes in Phys.* Springer-verlag, Berlin and Heidelberg, (2006).
- [26] D. Rocca, SISSA PhD thesis, unpublished; available on the web at URL: [http://www.sissa.it/cm/thesis/2007/Dario Rocca PhD Thesis.pdf](http://www.sissa.it/cm/thesis/2007/Dario_Rocca_PhD_Thesis.pdf)
- [27] D. Rocca, et al., *J Chem Phys* 128 (2008) 154105. <https://doi.org/10.1063/1.2899649>
- [28] O. B. Malcıoglu, R. Gebauer, D. Rocca, and S. Baroni *Comput Phys Comm* 182(8) (2011) 1744-1754. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.020>
- [29] X. Ge et al., *Comput. Phys. Comm.* 185(7), (2014), 2080-2089. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.03.005>
- [30] X. Qian, et al., *Phys. Rev. B* 73 (2006) 035408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035408>
- [31] M. Martynow, et al., *Chem. Phys. Chem.* 20(23) (2019) 3228-3237. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900824>
- [32] M. Pazoki, and T. Edvinsson, *Phys. Rev. B*, 100(4) (2019) 045203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.045203>
- [33] P. Giannozzi, et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* 29(46) (2017) 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- [34] P. Giannozzi, et al., *J. Chem. Phys.* 152(15) (2020) 154105. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
- [35] B. Walker, and R. Gebauer, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 164106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2786999>
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868 <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [37] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [38] F. D. Murnaghan, *Natl. cad. Sci. USA*, 30 (1944) 244-247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [39] W. Li, et al., *J. Solid State Chem.* 284 (2020) 121213. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121213>
- [40] K. Chakraborty et al., *J. Nano- Electron. Phys.* 13(3) (2021) 03009. [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(3\).03009](https://doi.org/10.21272/jnep.13(3).03009)
- [41] M. Tsuyama, and S. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88(10) (2019) 104802. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.104802>
- [42] C. Kaewmeechai, Y. Laosiritaworn and A. P. Jaroenjittichai, *Results Phys*, 25 (2021) 104225. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104225>
- [43] J. Euvrard, et al., *J. Mater. Chem.A* 8(7) (2020) 4049-4054. <https://doi.org/10.1039/C9TA13870F>
- [44] D. Liu, et al., *RSC Adv.* 10(60) (2020) 36734-36740. <https://doi.org/10.1039/D0RA07586H>
- [45] Q. Mahmood, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 137 (2022) 106180 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106180>
- [46] A. Natic, et al., *Solid State Commun.* 319 (2020) 114006. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114006>
- [47] D. Liu, and R. Sa, *Opt. Mater.* 110 (2020)110497. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110497>
- [48] D. Kong, et al., *J. Mater. Chem. C* 8(5) (2020) 1591-1597. <https://doi.org/10.1039/C9TC05711K>
- [49] K. Chakraborty, M. G. Choudhury, and S. Paul, *Sol. Energy* 194 (2019) 886-892. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.005>
- [50] Center for Autonomous Materials Design, Materials Science, Duke University

- <http://www.aflowlib.org/material/?id=aflow:c99de34a4b979aa7>.
- [51] W. Rahim, et al., Chem. Mater. 32(22) (2020) 9573-9583.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02806>.
- [52] A. E. Fedorovskiy, N. A. Drigo, and M. K. Nazeeruddin, Small Methods. 4(5) (2020) 1900426.
<https://doi.org/10.1002/smt.201900426>
- [53] H. A. Maddah, et al., Comput. Mater. Sci. 173 (2020) 109415.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109415>
- [54] C. Li, et al., Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci. 64 (2008) 702-707.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>
- [55] Z. Xiao, and Y. Yan, Adv. Energy Mater. 7(22) (2017) 1701136.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201701136>
- [56] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32(5) (1976) 751-767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [57] I. Arora, et al., Inorg Chem Commun, 143 (2022) 109700.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>