

## ORIGINAL ARTICLE

# Electronic and Optical Properties of Lead-Free $\text{Ba}_3\text{MBr}_3$ ( $\text{M} = \text{N}, \text{P}$ ) Perovskites: Insights from First-Principles Calculations for Solar Cell Applications

Fatemeh Nemati<sup>1\*</sup>, Reza Habibpourbisafar<sup>2</sup>, Elaheh Javanshoor<sup>3</sup>

1 Ph.D., Department of Physics, Faculty of Modern Science and Technologies, Urmia University of Technology, Urmia, Iran.

2 Ph.D. Student in Physics, Faculty of Physics, Tabriz University, Tabriz, Iran.

3 Ph.D., Department of Physics, Faculty of Modern Science and Technologies, Urmia University of Technology, Urmia, Iran.

### Correspondence

Fatemeh Nemati

Email: fatemeh.nemati.1988@gmail.com

### How to cite

Nemati, F. Habibpourbisafar, R. Javanshoor, E. (2026). Electronic and Optical Properties of Lead-Free  $\text{Ba}_3\text{MBr}_3$  ( $\text{M} = \text{N}, \text{P}$ ) Perovskites: Insights from First-Principles Calculations for Solar Cell Applications, Optoelectronic, 8(2), 75-84.

### ABSTRACT

In this study, the structural, electronic and optical properties of perovskite compounds  $\text{Ba}_3\text{MBr}_3$  with nitrogen and phosphorus elements in the M-site systematically investigated using density functional theory calculations. To increase the accuracy in modeling the electronic interactions, the second-order generalized gradient approximation used and calculations performed both with and without considering the effects of spin-orbit coupling. In order to improve the prediction of the band gap, a hybrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) functional used. The results showed that in the absence of SOC, the compound  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  has an indirect band gap of 0.36 eV and  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  has a gap of 0.85 eV. By applying the HSE functional, these values increased to 0.92 and 1.40 eV, respectively. Considering SOC, the band gap of both compounds decreased slightly, which more pronounced in the nitrogen compound. Density of states analysis showed that the p orbitals of Br play a major role in the valence band, while the conduction band is mainly composed of d orbitals of Ba. Electron density maps also confirmed the presence of ion-covalent bonds, such that the Ba-N bond has a stronger covalent character than the Ba-P bond. Overall, this study shows that the type of element substituted in the M site, as well as relativistic effects, have a significant impact on the electronic structure and band gap of these materials. These findings could pave the way for the design of stable and lead-free perovskites for novel optoelectronic applications.

### KEYWORDS

Perovskite, Solar Cells, Electronic Effects, Optical Effects, Spin-Orbit Coupling.

فصلنامه علمی

## اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

# خواص الکترونیکی و نوری پروسکایت‌های $Ba_3MBr_3$ بدون سرب ( $M = N, P$ ): بینش‌هایی از محاسبات اصول اولیه برای کاربردهای سلول خورشیدی

فاطمه نعمتی<sup>۱\*</sup>، رضا حبیب پور بی صفر<sup>۲</sup>، الهه جوان شور<sup>۳</sup>

### چکیده

در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، الکترونیکی و نوری ترکیبات پروسکایتی  $Ba_3MBr_3$  با عناصر نیتروژن و فسفر در جایگاه M، به صورت سیستماتیک و با بهره‌گیری از محاسبات نظریه تابع چگالی بررسی شدند. برای افزایش دقت در مدل‌سازی برهم‌کنش‌های الکترونی، از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته مرتبه دوم استفاده شد و محاسبات با و بدون در نظر گرفتن اثرات جفت‌شدگی اسپین-مدار انجام شدند. به منظور بهبود پیش‌بینی شکاف نواری، از تابع هیبریدی Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) بهره گرفته شد. نتایج نشان دادند که در غیاب SOC، ترکیب  $Ba_3NBr_3$  دارای شکاف نواری غیرمستقیم  $0.36/eV$  الکترون‌ولت و  $Ba_3PBr_3$  دارای شکاف  $0.85/eV$  الکترون‌ولت است. با اعمال تابعی HSE، این مقادیر به ترتیب به  $0.92/eV$  و  $1.40/eV$  الکترون‌ولت افزایش یافتند. با در نظر گرفتن SOC، شکاف نواری هر دو ترکیب اندکی کاهش یافت که این کاهش در ترکیب نیتروژنی محسوس‌تر بود. تحلیل چگالی حالت‌ها نشان داد که اوربیتال‌های p از Br نقش اصلی را در نوار ظرفیت ایفا می‌کنند، در حالی که نوار رسانش عمدتاً از اوربیتال‌های d عنصر Ba تشکیل شده است. نقشه‌های چگالی الکترونی نیز وجود پیوندهای یونی-کووالانسی را تأیید کردند؛ به طوری که پیوند Ba-N نسبت به Ba-P دارای ویژگی کووالانسی قوی‌تری است. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که نوع عنصر جایگزین‌شده در جایگاه M و همچنین اثرات نسبیتی، تأثیر چشمگیری بر ساختار الکترونیکی و شکاف نواری این مواد دارند. این یافته‌ها می‌توانند راهگشای طراحی پروسکایت‌های پایدار و بدون سرب برای کاربردهای نوین اپتوالکترونیکی باشند.

### واژه‌های کلیدی

پروسکایت، سلول‌های خورشیدی، اثرات الکترونیکی، اثرات اپتیکی، جفت‌شدگی اسپین - مدار.

۱ دکتر، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران.  
۲ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.  
۳ دکتر، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران.

نویسنده مسئول:

فاطمه نعمتی

رایانامه: fatemeh.nemati.1988@gmail.com

استناد به این مقاله:

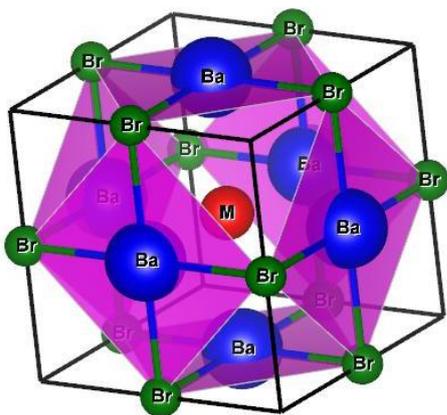
فاطمه نعمتی، رضا حبیب پور بی صفر، الهه جوان شور (۱۴۰۴). خواص الکترونیکی و نوری پروسکایت‌های  $Ba_3MBr_3$  بدون سرب ( $M = N, P$ ): بینش‌هایی از محاسبات اصول اولیه برای کاربردهای سلول خورشیدی. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، (۲)، ۸-۷۵.

## مقدمه

می‌شوند. به طور کلی، هنگام بررسی خواص الکترونیکی مواد نیمه‌رسانا، ضروری است که اثر جفت‌شدن اسپین - مدار<sup>۱</sup> را در نظر بگیریم [۱۰]. در این کار، شکاف‌های نواری غیرمستقیم دو ساختار پیشنهادی تحت دو شرایط محاسبه می‌شوند: با و بدون جفت‌شدگی اسپین - مدار. سپس چگالی حالت‌های پیش‌بینی‌شده<sup>۲</sup> مربوط به آن بررسی می‌شود تا توزیع حالت‌های الکترونیکی در طیف انرژی روشن شود. برای تسهیل تفسیر، پروفایل‌های PDOS محاسبه‌شده نشان داده شده و مقایسه می‌شوند.

## مدل محاسباتی

در این پژوهش، کلیه محاسبات با تکیه بر نظریه تابع چگالی<sup>۳</sup> و با استفاده از Linear Combination of Atomic Orbitals با کمک بسته نرم‌افزاری QuantumATK نسخه R-SP1 2020.09 انجام شده است. پایه موجی استفاده‌شده از نوع Medium انتخاب شد که در محیط QuantumATK معادل پایه Double-Zeta Polarized (DZP) است. ساختارهای بررسی‌شده مربوط به ترکیب‌های مکعبی  $Ba_3MBr_3$  ( $M = N, P$ )، با گروه فضایی Pm-3 و حاوی ۷ اتم در هر سلول واحد هستند که ساختارهای اولیه آن‌ها از پایگاه داده مواد دریافت گردیده و پیش از محاسبات، تا رسیدن نیروها به کمتر از  $0.1 \text{ eV/\AA}$  به طور کامل بهینه‌سازی شدند (شکل ۱ را مشاهده کنید).



**شکل ۱.** ساختار پروسکایت مکعبی بهینه‌شده که با استفاده از DFT-LCAO به دست آمده است. اتم‌های Br (سبز) در گوشه‌های مکعب، اتم‌های M (نارنجی) در مرکز بدنه قرار و اتم‌های Ba (آبی) در مرکز وجه (گروه فضایی Pm-3m، شماره ۲۲۱) قرار دارند.

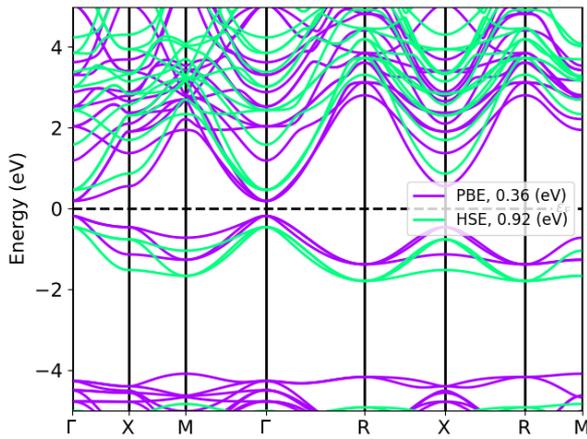
اهمیت انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی سبز و پایدار، قابل انکار نیست. فناوری فتوولتائیک خورشیدی جایگزین بسیار خوبی برای سایر منابع انرژی مرسوم است [۱]. انرژی نورانی توسط سلول‌های خورشیدی با حداقل تلفات به طور مؤثر به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود [۲]. به دلیل هزینه پایین تولید، طیف وسیعی از جذب نور و شکاف باند قابل قبول برای ساخت دستگاه‌های نیمه‌هادی، یکی از شناخته‌شده‌ترین خانواده‌های مواد فتوولتائیک، پروسکایت‌های سرب هالید آلی- معدنی است. در سال ۲۰۰۹، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با راندمان تبدیل توان  $3/8\%$  برای نخستین بار گزارش شدند [۳]. تا سال ۲۰۲۳، این مقدار به حدود  $25/3\%$  افزایش یافت [۴].

بر اساس آخرین گزارش *Solar Cell Efficiency Tables* (نسخه ۶۴، سال ۲۰۲۵)، تیم تحقیقاتی USTC بازده تأییدشده  $26/7\%$  را برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به ثبت رسانده است [۵]. در تازه‌ترین مطالعه تجربی، بازدهی  $26/1\%$  نیز گزارش شده است [۶].

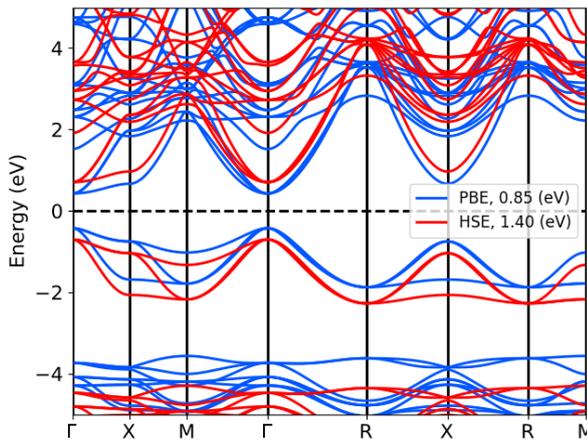
پروسکایت‌ها که اولین بار در اوایل قرن نوزدهم به عنوان یک ماده معدنی طبیعی ( $CaTiO_3$ ) کشف شدند [۷]، اکنون به عنوان یک اصطلاح گسترده برای دسته بزرگی از مواد با فرمول کلی  $ABX_3$  استفاده می‌شوند که در آن A یک کاتیون تک ظرفیتی، B یک فلز دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی و X یک هالید یا آنیون اکسید است. ساختار کریستالی منحصر به فرد آن‌ها امکان انعطاف‌پذیری شیمیایی گسترده‌ای را فراهم می‌کند و امکان تنظیم دقیق خواص الکترونیکی، نوری و مکانیکی را فراهم می‌کند. این قابلیت تنظیم - همراه با تحمل نقص بالا، شکاف‌های باند مستقیم و طول انتشار حامل طولانی - آن‌ها را به طور استثنایی برای دستگاه‌های اپتوالکترونیکی نسل بعدی امیدوارکننده می‌کند. افزایش سریع راندمان سلول‌های خورشیدی پروسکایت نه تنها به پیشرفت در روش‌های ساخت، بلکه به توانایی مهندسی ترکیب و ابعاد آن‌ها نیز نسبت داده می‌شود که منجر به بهبود پایداری، جذب و انتقال بار می‌شود.

پروسکایت‌های معدنی هالید فلزی به دلیل داشتن خواص عملیاتی عالی، مانند ماهیت نیمه‌رسانایی قوی، ضریب جذب بالا، نرخ نوترکیبی حامل کاهش‌یافته و بازتاب کم، توجه تحقیقاتی زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۸، ۹]. پروسکایت‌های معدنی اغلب برای استفاده در کاربردهای نوری مختلف، به عنوان مثال، سلول‌های فتوولتائیک، دیودهای ساطع‌کننده نور و دستگاه‌های تبدیل انرژی تجدیدپذیر تولید

1 Spin-Orbit Coupling (SOC)  
2 Projected Density of States (PDOS)  
3 Density Functional Theory (DFT)



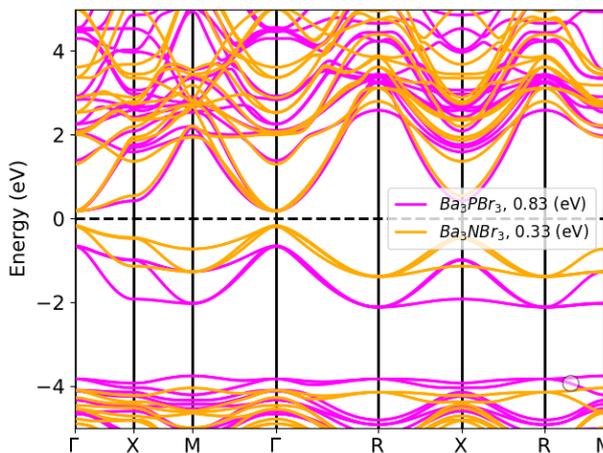
(الف)



(ب)

شکل ۲. ساختار باند الکترونیکی، (الف)  $Ba_3NBr$ ، (ب)  $Ba_3PBr_3$

این افزایش سیستماتیک هنگام استفاده از HSE با تمایل شناخته شده GGA برای کمتر از حد تخمین زدن شکاف‌های نوری نیمه‌رسانا سازگار است؛ در حالی که تابعی‌های ترکیبی، از طریق گنجاندن جزئی تبادل دقیق، نتایج را با انتظارات تجربی مطابقت بهتری می‌دهند [۱۰]. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که  $Ba_3PBr_3$  دارای شکاف نوری ذاتی وسیع‌تری نسبت به  $Ba_3NBr_3$  است که نشان‌دهنده لبه جذب نوری بالاتر و پتانسیل آن برای کاربردهایی است که به محدوده‌های شفافیت وسیع‌تری نیاز دارند.



شکل ۳. ساختار باند الکترونیکی ساختارهای پیشنهادی در حضور جفت

شدگی اسپین-مدار

برای توصیف برهمکنش‌های الکترونی، به جای تقریب‌های متداول تقریب گرادیان تعمیم‌یافته<sup>۱</sup>، از تقریب دقیق‌تر تقریب گرادیان تعمیم‌یافته مرتبه دوم<sup>۲</sup> استفاده شده است که دقت بیشتری به ویژه در تعیین پارامترهای ساختاری و شکاف نواری ارائه می‌دهد [۱۱]. انرژی برش امواج تخت برابر ۵۰۰ الکترون ولت و نمونه‌برداری در فضای  $k$  با شبکه Monkhorst-Pack به صورت  $7 \times 7 \times 7$  در نظر گرفته شد. معیار همگرایی انرژی بر سطح  $10^{-6}$  الکترون ولت تنظیم گردید.

در این پژوهش، اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار (SOC) به صورت کاملاً خودسازگار و غیرخطی در چارچوب تقریب SOGGA لحاظ گردید. در این رویکرد، جمله اسپین-مدار مستقیماً در معادلات کوهن-شام وارد شده و هم‌زمان با چگالی بار در طول فرآیند خودسازگار حل می‌شود؛ بنابراین اثرات اسپین و مدار به صورت هم‌زمان بر پتانسیل مؤثر و تابع موج‌ها تأثیر می‌گذارند. این روش با تقریب‌های اختلالی که در آن SOC صرفاً پس از محاسبه اسکالر-نسبیتی اعمال می‌شود متفاوت است. بررسی نتایج نشان داد که وارد کردن SOC منجر به تغییرات قابل ملاحظه‌ای در چگالی بار و کاهش انرژی کل در حدود  $0.02$  الکترون ولت به ازای هر سلول واحد شده است. تأثیرات اسپین-مدار غیرخطی به شکل کمی و کیفی در تحلیل‌ها بررسی و با نتایج حالت‌های استاندارد مقایسه شده است.

## بحث و نتیجه‌گیری

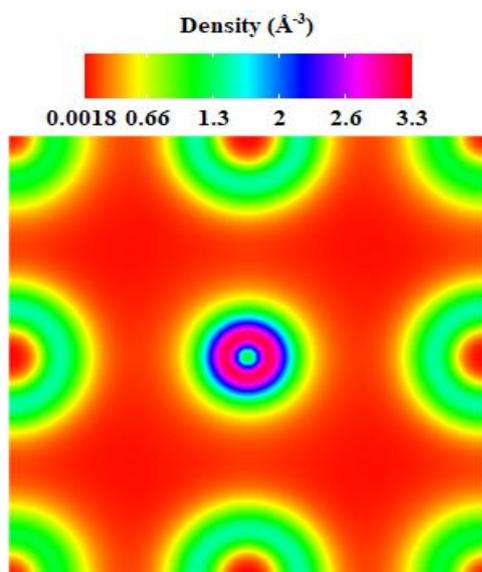
ساختارهای نواری الکترونیکی محاسبه شده  $Ba_3NBr_3$  و  $Ba_3PBr_3$  در غیاب جفت‌شدگی اسپین-مدار در شکل ۲ ارائه شده‌اند. برای  $Ba_3NBr_3$  (شکل ۱ الف)، تقریب گرادیان تعمیم‌یافته شکاف نواری غیرمستقیم تقریباً  $0.36$  الکترون ولت را پیش‌بینی می‌کند؛ در حالی که تابعی ترکیبی Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) این مقدار را به حدود  $0.92$  الکترون ولت افزایش می‌دهد. روند مشابهی برای  $Ba_3PBr_3$  (شکل ۱ ب) مشاهده می‌شود، که در آن شکاف نواری از  $0.85$  الکترون ولت (GGA) به  $1.40$  الکترون ولت (HSE) افزایش می‌یابد.

1 Generalized Gradient Approximation (GGA)

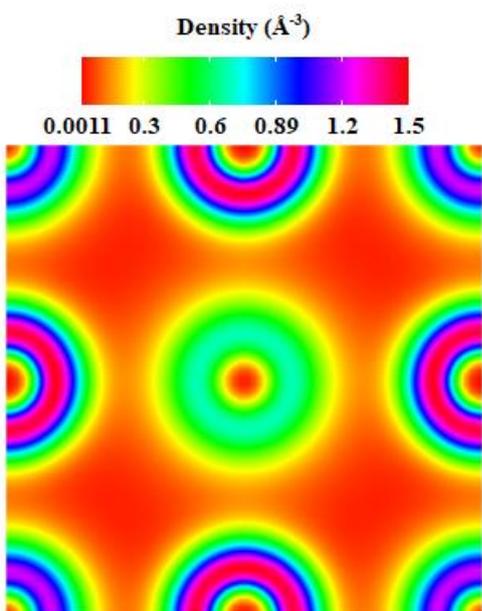
2 Second-order Generalized Gradient Approximation (SOGGA)

پیوند مواد ارائه می‌دهند و ویژگی‌های یونی-کووالانسی مختلط را آشکار می‌کنند که بر خواص دی‌الکتریک و انتقال آن‌ها تأثیر می‌گذارند.

به عبارتی تخمین کمتر از حد شکاف‌های نواری توسط تابعی GGA و پیش‌بینی‌های بهبودیافته ارائه‌شده توسط تابعی‌های هیبریدی مانند HSE در پروسکایت‌های هالیدی (به عنوان مثال،  $\text{CsBBr}_3$  که در آن  $B = \text{Pb, Sn, Ge}$ ) به خوبی مستند شده است؛ به خصوص در مواردی که شامل جفت‌شدگی اسپین-مدار قابل توجه و نوارهای پراکندگی هستند [۱۵].



(الف)



(ب)

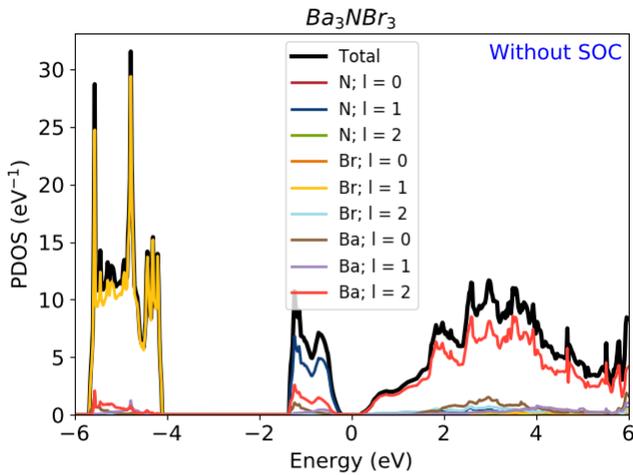
شکل ۴. چگالی الکترونی، الف  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  و ب  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  در غياب جفت‌شدگی اسپین-مدار

هنگامی که SOC اضافه می‌شود، شکاف نواری  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  به طور قابل توجهی از  $0.36/\text{eV}$  الکترون ولت به تقریباً  $0.33/\text{eV}$  الکترون ولت کاهش می‌یابد؛ در حالی که برای  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  از  $0.85/\text{eV}$  الکترون ولت به حدود  $0.83/\text{eV}$  الکترون ولت کاهش می‌یابد که در شکل ۳ نشان داده شده است. کاهش در  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  را می‌توان به اثرات نسبیتی قوی‌تر ناشی از اتم‌های سنگین‌تر برم در ترکیب با پیکربندی الکترونیکی نیتروژن نسبت داد که منجر به افزایش شکاف لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت می‌شود. این یافته‌ها تأیید می‌کنند که اثرات SOC، اگرچه وابسته به ماده هستند، می‌توانند به طور قابل توجهی بر رفتار اپتوالکترونیکی پیش‌بینی شده، به ویژه در ترکیبات حاوی عناصر سنگین، تأثیر بگذارند و بنابراین باید برای مدل‌سازی دقیق در نظر گرفته شوند [۱۳، ۱۴]. هرچند هر دو ترکیب  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  و  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  شامل عنصر سنگین برم هستند، شدت اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار (SOC) در آن‌ها یکسان نیست. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، جرم مؤثر الکترون در ترکیب  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  برابر با  $m_e^* = 0.73 m_e$  بوده و از مقدار متناظر در  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  کمتر است، در حالی که جرم مؤثر حفره در  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  از مقدار متناظر آن در  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  بزرگ‌تر است.

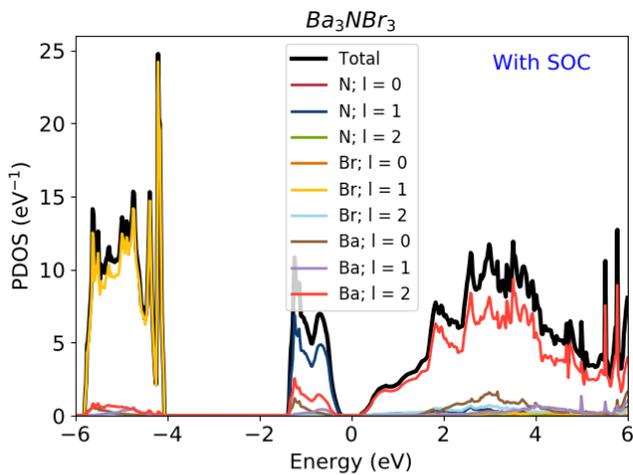
این اختلاف بیانگر آن است که در ترکیب  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$ ، باند رسانش پراکندگی بیشتری داشته و سهم اوربیتال‌های  $5d - Ba$  در آن بالاتر است. از آن‌جا که کوپلینگ اسپین-مدار در حالت‌های d بسیار قوی‌تر از حالت‌های p است، نوار رسانش (CBM) در  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  به میزان بیشتری دچار پایین‌افتادگی انرژی می‌شود. در مقابل، در  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  سهم اوربیتال‌های  $3p - P$  در باند رسانش بیشتر بوده و در نتیجه پاسخ SOC ضعیف‌تر است.

شکل ۴ توزیع چگالی الکترونی محاسبه‌شده  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$  (شکل ۴ الف) و  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  (شکل ۴ ب) را در غياب SOC نشان می‌دهد. نقشه رنگی، محلی‌سازی فضایی بار الکترونیکی را نشان می‌دهد؛ به طوری که نواحی با چگالی بالا (قرمز/نارنجی) در اطراف اتم‌های هالوژن (Br) و به میزان کمتری در اطراف اتم‌های جایگاه M متمرکز شده‌اند.

در  $\text{Ba}_3\text{NBr}_3$ ، چگالی الکترون در نزدیکی جایگاه‌های نیتروژن، متمرکزتر است که نشان‌دهنده ویژگی کووالانسی قوی‌تر در پیوند Ba-N است. در مقابل،  $\text{Ba}_3\text{PBr}_3$  خطوط چگالی کمی غیرمستقرتر در اطراف فسفر نشان می‌دهد که با الکترونگاتیوی پایین‌تر آن در مقایسه با نیتروژن سازگار است. این نمودارهای چگالی، بینش ارزشمندی در مورد ماهیت



(الف)



(ب)

شکل ۵. چگالی حالت‌های ساختار  $Ba_3NBr_3$ ، (الف) در غیاب جفت شدگی اسپین-مدار، (ب) در حضور جفت شدگی اسپین-مدار

در غیاب SOC،  $Ba_3NBr_3$  ویژگی‌های حالت N-p نسبتاً باریکی را نزدیک به VBM نشان می‌دهد؛ در حالی که  $Ba_3PBr_3$  توزیع وسیع‌تری از حالت‌های p-p در سراسر نوار ظرفیت نشان می‌دهد که نشان‌دهنده هیبریداسیون قوی‌تر با اوربیتال‌های p-Br است. این تفاوت در همپوشانی اوربیتال‌ها با شکاف نواری ذاتی بزرگ‌تر  $Ba_3PBr_3$  مشاهده شده در نتایج ساختار نواری مرتبط است.

هنگامی که SOC در نظر گرفته می‌شود، تغییرات قابل توجهی در هر دو ترکیب رخ می‌دهد. در  $Ba_3NBr_3$ ، پیک‌های حالت p-Br در نوار ظرفیت کمی پهن‌تر و جابه‌جا می‌شوند و حالت‌های d-Ba در نوار رسانش، شکافتگی بیشتری را نشان می‌دهند.

نتایج ما برای  $Ba_3NBr_3$  و  $Ba_3PBr_3$  با این روند همسو است؛ زیرا HSE به طور قابل توجهی شکاف‌های پیش‌بینی‌شده را در مقایسه با GGA افزایش می‌دهد. کاهش بیشتر شکاف‌ها پس از ورود SOC، یافته‌های مقالات را منعکس می‌کند که SOC می‌تواند به طور معناداری موقعیت‌های لبه نوار را تغییر دهد، به ویژه در سیستم‌های هالید عناصر سنگین. در نهایت، روند رفتار شکاف نواری در طول جایگزینی جایگاه B و هویت هالوژن - به عنوان مثال، کاهش شکاف‌ها از Cl به I و در سراسر کاتیون‌های گروه IV - بر حساسیت خواص الکترونیکی به ترکیب تأکید می‌کند [۱۶]. بنابراین موارد بیان‌شده مبنی بر اینکه  $Ba_3PBr_3$  شکاف ذاتی بزرگ‌تری نسبت به  $Ba_3NBr_3$  نشان می‌دهد، به خوبی منعکس‌کننده تأثیر مهم جایگاه M بر ساختار باند است.

برای تکمیل تحلیل ساختار نواری، چگالی حالت‌های پیش‌بینی‌شده  $Ba_3NBr_3$  و  $Ba_3PBr_3$  با و بدون جفت‌شدگی اسپین-مدار محاسبه شد؛ همان‌طور که در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. در همه موارد نوار ظرفیت تحت سلطه حالت‌های p-Br است که قله‌های قوی بین ۶- الکترون ولت و صفر الکترون ولت تشکیل می‌دهند. این حالت‌ها سهم اصلی را در حداکثر نوار ظرفیت دارند و هیبریداسیون اضافی از اوربیتال‌های p اتم‌های جایگاه M درست زیر سطح فرمی وجود دارد. نوار رسانش تا حد زیادی از حالت‌های d-Ba تشکیل شده است که حداقل نوار رسانش را تعریف می‌کنند و با سهم‌های کوچک‌تری از اوربیتال‌های هالوژن و جایگاه M تکمیل می‌شوند. به عبارتی، حالت‌های d-Ba، حالت‌های d-like ناشی از اوربیتال‌های برانگیخته  $5d$  اتم باریم است. در حالت پایه، باریم دارای پیکربندی الکترونی  $[Xe]6s^2$  بوده و اوربیتال‌های  $5d$  آن اشغال نشده هستند؛ با این حال در ناحیه نوار رسانش، این اوربیتال‌ها از طریق هیبریداسیون قوی با اوربیتال‌های p-Br و p-M ( $M = N, P$ ) مشارکت مؤثری در تشکیل نوار رسانش پایینی دارند چنین ویژگی‌های d-like برای ترکیبات پروسکایتی حاوی Ba در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است [۱۷].

**جدول ۱.** جرم مؤثر الکترون‌ها و حفره‌ها در نزدیکی لبه‌های نوری. جرم

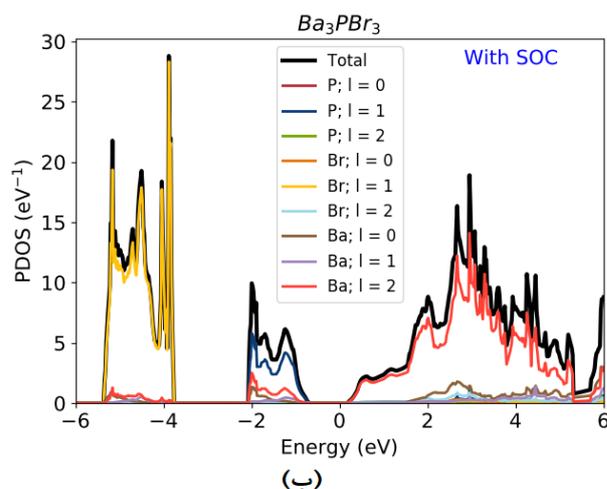
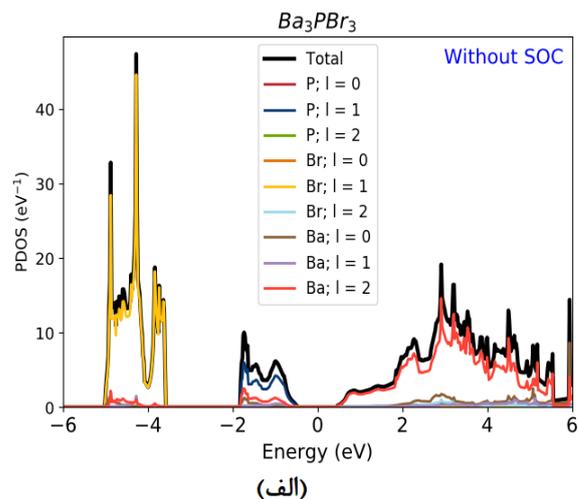
الکترون $m_e$ است.			
جرم مؤثر ( $m^*$ )	انرژی نوار	شماره نوار	نوع حامل ترکیب
$m_e \cdot 1/177$	$0/427CBM=+$	۲۸	الکترون
$m_e \cdot 1/263$	$0/427CBM=+$	۲۹	الکترون
$m_e \cdot 1/187$	$0/427VBM=-$	۲۵	حفره
$m_e \cdot 1/566$	$0/427VBM=-$	۲۶	حفره
<hr/>			
$m_e \cdot 1/520$	$0/185CBM=+$	۲۸	الکترون
$m_e \cdot 1/230$	$0/185CBM=+$	۲۹	الکترون
$m_e \cdot 1/259$	$0/185VBM=-$	۲۵	حفره
$m_e \cdot 1/436$	$0/185VBM=-$	۲۶	حفره

مقایسه بین ترکیبات حاوی N و P، نقش شیمیایی سایت‌های M را در پراکندگی و هیبریداسیون نوار تنظیم برجسته می‌کند؛ در حالی که نتایج SOC نشان می‌دهد که اثرات نسبی، اگرچه وابسته به ماده هستند، می‌توانند ساختار الکترونیکی پروسکایت‌های هالید را به طور قابل توجهی تغییر دهند.

به منظور بررسی دقیق‌تر قابلیت ترکیبات  $Ba_3MBr_3$  برای کاربرد در دستگاه‌های فتوولتائیک، جرم مؤثر الکترون‌ها و حفره‌ها در نزدیکی لبه‌های نوار ظرفیت و رسانش بر اساس نتایج حاصل از محاسبات GGA-PB محاسبه شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است. نتایج جدول نشان می‌دهد که در هر دو ترکیب، نوار رسانش دارای دو شاخه است: یکی با جرم مؤثر سنگین (حدود  $1/5$  تا  $1/9$   $m_e$ ) و دیگری با جرم سبک (در حدود  $0/23$  تا  $0/26$   $m_e$ ) جرم مؤثر سبک‌تر مربوط به نوارهایی با پخش‌شدگی بیشتر در نزدیکی لبه رسانش است و بنابراین بیانگر مسیرهایی با تحرک بالای الکترونی است.

در مقابل، جرم‌های مؤثر بزرگ‌تر ناشی از نوارهای تخت‌تر بوده و به حالت‌های موضعی‌تر مربوط می‌شوند. در ناحیه ظرفیت نیز جرم مؤثر حفره‌ها در بازه  $0.18 \approx m_h^*$  تا  $0/57 m_e$  قرار دارد که بیانگر تحرک نسبتاً مناسب حفره‌ها است. به طور کلی، وجود شاخه‌های سبک برای هر دو نوع حامل (الکترون و حفره) نشان می‌دهد که این ترکیبات از منظر انتقال بار و کاهش بازترکیب حامل‌ها رفتار مطلوبی دارند. با توجه به این جرم‌های مؤثر نسبتاً سبک، انتظار می‌رود که تحرک حامل‌ها در این مواد بالا بوده و فرایند جدایش بار نوری در آن‌ها به خوبی انجام شود.

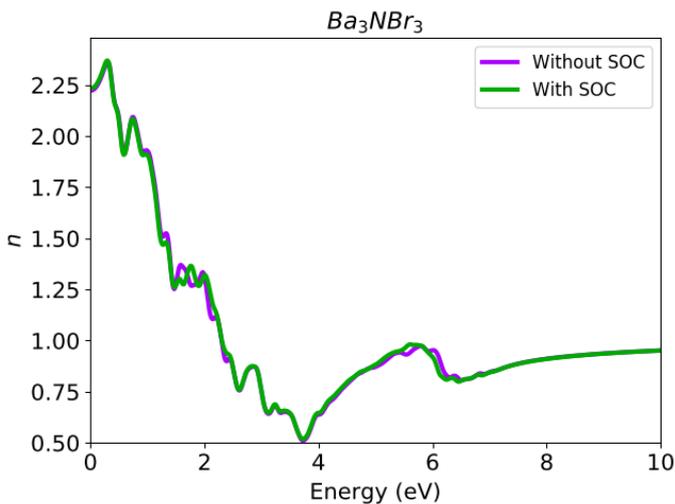
بنابراین علاوه بر داشتن شکاف نوری مناسب در



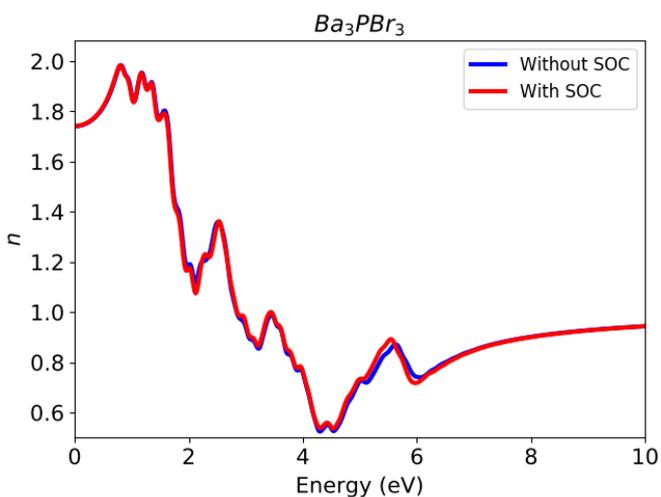
**شکل ۶.** چگالی حالت‌های ساختار  $Ba_3PBr_3$ ، (الف) در غیاب جفت‌شدگی اسپین-مدار، (ب) در حضور جفت‌شدگی اسپین-مدار

این اثرات با افزایش VBM و کاهش CBM، مطابق با تغییرات ناشی از SOC که در ساختار نوار الکترونیکی مشاهده می‌شود، شکاف نوری را کاهش می‌دهند.  $Ba_3PBr_3$  درجه کمتری از باریک شدن شکاف ناشی از SOC را تجربه می‌کند؛ به طوری که حالت‌های p-p آن کمتر از حالت‌های p-p در  $Ba_3NBr_3$  تحت تأثیر قرار می‌گیرند. این تفاوت نشان می‌دهد که اثرات نسبی در  $Ba_3NBr_3$  به دلیل تعامل بین حالت‌های p-p Br و اوربیتال‌های نیتروژن نزدیک لبه‌های نوار، برجسته‌تر هستند. به طور کلی، تجزیه و تحلیل PDOS تأیید می‌کند که در هر دو ماده، خواص نوری و انتقال به شدت تحت تأثیر حالت‌های مشتق شده از Br در بالای نوار ظرفیت و حالت‌های مشتق شده از Ba در پایین نوار رسانش قرار دارند.

حس فوتون و طول مسیر نوری را در لایه‌های نازک جاذب افزایش دهد [۱۸]. با مقایسه این دو ماده،  $Ba_3NBr_3$  مقادیر  $n$  کمی بالاتری را در محدوده نزدیک به مرئی ارائه می‌دهد که نشان‌دهنده شروع جذب بالقوه قوی‌تر است؛ در حالی که  $Ba_3PBr_3$  تغییرات طیفی وسیع‌تری را نشان می‌دهد که با شکاف نواری وسیع‌تر آن سازگار است. این ویژگی‌های ضریب شکست، هنگامی که با ساختار الکترونیکی مطلوب و ویژگی‌های PDOS ترکیب می‌شوند، از پتانسیل  $Ba_3PBr_3$  و  $Ba_3NBr_3$  به عنوان مواد جاذب امیدوارکننده و بدون سرب برای کاربردهای سلول خورشیدی با راندمان بالا پشتیبانی می‌کنند.



(الف)



(ب)

شکل ۷. ضریب شکست، الف.  $Ba_3NBr_3$  و ب.  $Ba_3PBr_3$ 

محدوده قابل جذب نور مرئی و ضریب شکست بالا، این ویژگی‌های الکترونی نیز از پتانسیل مناسب ترکیبات  $Ba_3MBr_3$  برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی بدون سرب پشتیبانی می‌کند.

طیف‌های ضریب شکست محاسبه‌شده ( $n$ ) برای  $Ba_3PBr_3$  و  $Ba_3NBr_3$ ، با و بدون جفت‌شدگی اسپین-مدار، در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. برای ترکیب  $Ba_3NBr_3$ ، مقدار ضریب شکست در انرژی‌های فوتونی پایین حدود  $2/2$  است و با افزایش انرژی تا حدود  $1/8-1/5$  الکترون ولت به حداکثر مقدار خود می‌رسد. پس از آن، در ناحیه بالاتر از  $2$  الکترون ولت، روندی کاهشی مشاهده می‌شود و در انرژی‌های فراتر از  $5$  الکترون ولت، مقدار  $n$  تقریباً به مقدار ثابت  $1/5$  می‌رسد. در ترکیب  $Ba_3PBr_3$ ، مقدار اولیه ضریب شکست حدود  $1/9$  در انرژی‌های پایین است و در بازه  $1/9$  تا  $4$  الکترون ولت، دو پیک مشخص دیده می‌شود که با گذارهای بین‌نواری قوی هم‌خوانی دارند. با افزایش بیشتر انرژی و عبور از این ناحیه، مقدار  $n$  به تدریج کاهش یافته و در انرژی‌های بالاتر از  $5$  الکترون ولت تقریباً ثابت می‌شود. مقایسه نتایج با و بدون SOC نشان می‌دهد که اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار بر موقعیت و دامنه پیک‌ها بسیار ناچیز است؛ به طوری که تغییر میانگین مقدار  $n$  کمتر  $0/02$  است. این نتیجه بیانگر آن است که اگرچه SOC موجب تغییر جزئی در ساختار باند می‌شود، تأثیر آن بر پاسخ اپتیکی ماکروسکوپی مانند ضریب شکست قابل چشم‌پوشی است.

همان‌طور که با همپوشانی تقریباً کامل منحنی‌های با و بدون SOC نشان داده شده است. علت این مسئله در ماهیت تابع دی‌الکتریک نهفته است؛ زیرا ضریب شکست از قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک مشتق می‌شود و در واقع حاصل میانگینی از گذارهای بین‌نواری در گستره وسیعی از انرژی‌ها است، نه فقط گذارهای نزدیک به لبه نوارها.

در نتیجه، تغییرات کوچک ایجادشده توسط SOC در موقعیت نوارهای ظرفیت و رسانش (در حد چند صدم الکترون ولت) اثر قابل توجهی روی طیف گذارهای نوری و در نتیجه بر ضریب شکست کل ندارد. این رفتار با گزارش‌های نظری قبلی در مورد پروسکایت‌های هالیدی نیز هم‌خوانی دارد [۱۸]. همچنین ضرایب شکست نسبتاً بالای ( $n > 1/5$ ) که در بخش بزرگی از طیف مرئی حفظ می‌شوند، نشان‌دهنده برهمکنش قوی نور-ماده هستند که می‌تواند

## جمع بندی

رسانش را تشکیل می‌دهند و اتم جایگاه M بر درجه هیبریداسیون مدارای تأثیر می‌گذارد. نقشه‌های چگالی الکترون، ماهیت پیوند یونی-کووالانسی مختلط را نشان می‌دهند؛ به طوری که پیوندهای Ba-N کووالانسی بالاتری نسبت به Ba-P نشان می‌دهند. این یافته‌ها اهمیت ترکیب و اثرات نسبیتی را در تنظیم عملکرد اپتوالکترونیک پروسکایت‌های هالید برجسته می‌کنند. قابلیت تنظیم نشان داده شده برای شکاف نواری و ویژگی‌های پیوندی نشان می‌دهد که ترکیبات  $Ba_3MBr_3$  کاندیداهای امیدوارکننده‌ای برای دستگاه‌های فتوولتائیک و اپتوالکترونیک سازگار با محیط زیست و بدون سرب هستند.

ما یک بررسی جامع اصول اولیه از خواص الکترونیک پروسکایت‌های مکعبی  $Ba_3NBr_3$  و  $Ba_3PBr_3$  با استفاده از تابعی‌های هیبریدی GGA و HSE، با و بدون SOC انجام دادیم. نتایج نشان می‌دهد که محاسبات تابعی هیبریدی، شکاف‌های نواری دقیق‌تری نسبت به GGA معمولی ارائه می‌دهند؛ در حالی که SOC باعث کاهش وابسته به ماده در شکاف می‌شود - که در  $Ba_3NBr_3$  به دلیل برهمکنش‌های نسبیتی قوی‌تر، برجسته‌تر است. تجزیه و تحلیل PDOS نشان می‌دهد که حالت‌های p-Br بر لبه‌های نوار ظرفیت تسلط دارند؛ در حالی که حالت‌های d-Ba لبه‌های نوار

## References

- [1] Majee, R., Parvin, S., Arif Islam, Q., Kumar, A., Debnath, B., Mondal, S., ... & Bhattacharyya, S. (2022). The perfect imperfections in electrocatalysts. *The Chemical Record*, 22(9), e202200070.
- [2] Vodapally, S. N., & Ali, M. H. (2022). A comprehensive review of solar photovoltaic (PV) technologies, architecture, and its applications to improved efficiency. *Energies*, 16(1), 319.
- [3] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, 131(17), 6050-6051.
- [4] Liu, S., Biju, V. P., Qi, Y., Chen, W., & Liu, Z. (2023). Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells. *NPG Asia Materials*, 15(1), 27.
- [5] Green, M. A., Dunlop, E. D., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefert, G., ... & Hao, X. (2024). Solar cell efficiency tables (Version 64). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 32(7), 425-441.
- [6] J. Han, K. Park, S. Tan, Y. Vaynzof, J. Xue, E. W.-G. Diau, M. G. Bawendi, J.-W. Lee, I. Jeon, Perovskite solar cells, *Nature Reviews Methods Primers* 5 (2025) 3.
- [7] Ortega-San-Martin, L. (2020). Introduction to perovskites: A historical perspective. In *Revolution of perovskite: synthesis, properties and applications* (pp. 1-41). *Singapore: Springer Singapore*.
- [8] Li, G. (2021, August). Printing and In-situ investigation of perovskite thin films for printable solar cells. In *Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XXII* (Vol. 11809, p. 118090W). SPIE.

## منابع

- [9] Liu, A., Zhu, H., Bai, S., Reo, Y., Zou, T., Kim, M. G., & Noh, Y. Y. (2022). High-performance inorganic metal halide perovskite transistors. *Nature Electronics*, 5(2), 78-83.
- [10] Awschalom, D. D., & Flatté, M. E. (2007). Challenges for semiconductor spintronics. *Nature physics*, 3(3), 153-159.
- [11] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound. *The Journal of chemical physics*, 128(18).
- [12] Kaewmeechai, C., Laosiritaworn, Y., & Jaroenjittichai, A. P. (2018, December). HSE hybrid functional calculation of band gap deformation potential in MgGeN2. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1144, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.
- [13] Yuan, Y., Xu, R., Xu, H. T., Hong, F., Xu, F., & Wang, L. J. (2015). Nature of the band gap of halide perovskites ABX3 (A= CH3NH3, Cs; B= Sn, Pb; X= Cl, Br, I): First-principles calculations. *Chinese Physics B*, 24(11), 116302.
- [14] Anandan, P. R., Nadeem, M., Lin, C. H., Singh, S., Guan, X., Kim, J., ... & Wu, T. (2023). Spin-orbital coupling in all-inorganic metal-halide perovskites: The hidden force that matters. *Applied Physics Reviews*, 10(4).
- [15] Leppert, L., Rangel, T., & Neaton, J. B. (2019). Towards predictive band gaps for halide perovskites: Lessons from one-shot and eigenvalue self-consistent GW. *Physical Review Materials*, 3(10), 103803.
- [16] Huang, L. Y., & Lambrecht, W. R. (2016). Electronic band structure trends of perovskite halides: Beyond Pb and Sn to Ge and Si. *Physical Review B*, 93(19), 195211.

- [17] Yuan, Y., Xu, R., Xu, H. T., Hong, F., Xu, F., & Wang, L. J. (2015). Nature of the band gap of halide perovskites ABX<sub>3</sub> (A= CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, Cs; B= Sn, Pb; X= Cl, Br, I): First-principles calculations. *Chinese Physics B*, 24(11), 116302.
- [18] Anandan, P. R., Nadeem, M., Lin, C. H., Singh, S., Guan, X., Kim, J., ... & Wu, T. (2023). Spin-orbital coupling in all-inorganic metal-halide perovskites: The hidden force that matters. *Applied Physics Reviews*, 10(4).
- [19] Singh, J. K., Mandal, S. K., & Banerjee, G. (2021). Refractive index of different perovskite materials. *Journal of Materials Research*, 36(9), 1773-1793.