

بررسی نظری تاثیر نقص تهی جایی در ساختار الکترونی $CsSnI_3$ با استفاده از نظریه ی تابعی

چگالی

ثابت وند^۱، روزبه^۱؛ قاضی، محمد ابراهیم^۱؛ ایزدی فرد، مرتضی^۱

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، بلوار دانشگاه، شاهرود

چکیده

ساختار $CsSnI_3$ یک ماده ی امیدبخش از رده ی نیمه رساناهای پروسکایتی به شمار می رود که در حال حاضر در سلول های خورشیدی ساخته شده از ترکیب های آلی-غیر آلی مورد استفاده واقع می شود. در این کار ما به بررسی تاثیرهای نقص تهی جایی در ساختار الکترونی $CsSnI_3$ به کمک نظریه ی تابعی چگالی می پردازیم. نتایج مربوط به ساختار نواری این ترکیب نشان دهنده ی افزایش میزان گاف نواری با ایجاد نقص تهی جایی در این ساختار است. بنابراین با توجه به محاسبات انجام شده چنین نتیجه گیری کردیم که کنترل میزان تهی جایی در ساختار $CsSnI_3$ یک عامل اساسی در راستای بهینه سازی ویژگی های فوتولتائیک این ساختار به شمار می رود.

Theoretical Study on the Effect of Vacancy Defect on Electronic Structure of $CsSnI_3$ via Density Functional Theory

Sabetvand, Roozbeh¹; Ghazi, Mohammad Ebrahim¹; Eizadifard, Morteza¹

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

The $CsSnI_3$ structure belongs to a promising class of semiconducting perovskite which is currently used in solar cell made of organics-inorganics hybrid compounds. In this work we have investigated the effect of vacancy defect on electronic properties of $CsSnI_3$ structure by a density functional theory. The calculations of the band structures show an increase of the band gap as the vacancy defect of the structure is created. so we conclude that the concentration control of vacancy defects is critical for optimizing the photovoltaic properties of $CsSnI_3$ structure.

PACS No. 71.15, 71.20.

مقدمه

قابل قبول بر پایه ی این ساختار امکان پذیر نبوده است به گونه ای که برای سلول های ساخته شده بر پایه ی این ترکیب، به عنوان ناحیه ی فعال، بازدهی در حدود ۰/۲ و ۰/۹ درصد گزارش شده است که این امر به بالا بودن میزان رسانش حفره ها در این ساختار نسبت داده شده است [۳و۴]. از سویی دیگر ویژگی بالا بودن رسانایی حفره ها در این ترکیب پروسکایتی موجب گردیده است تا از این ساختار به عنوان ماده ای برای انتقال حفره های ایجاد شده در سلول های خورشیدی نیز استفاده گردد که بر اساس این

امروزه ساختارهای پروسکایتی به دلیل خواص جالب توجهی همچون ابررسانایی، مقاومت مغناطیسی، فروالکتريسته و ... بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته اند. ساختار $CsSnI_3$ نیز با داشتن گاف نواری انرژی مناسب در راستای کاربردهای اپتیکی بسیار کارآمد بوده و می تواند گزینه ی مناسبی برای ساخت سلول های خورشیدی به شمار رود [۱و۲]. با وجود گاف نواری مناسب و فرایند تولید آسان این ترکیب دستیابی به سلول خورشیدی با بازده

در این کار ابتدا ساختار کامل و بدون نقص CsSnI_3 شبیه سازی گردید و سپس تاثیر نقص تهی جایی در ساختار الکترونی ترکیب CsSnI_3 بررسی شد. محاسبات انجام شده با استفاده از روش نظریه‌ی تابعی چگالی که در بسته‌ی محاسباتی **abinit** فراهم آمده، صورت گرفته است. این نظریه بر پایه‌ی فرمولبندی کوهن شم و بدون در نظر گرفتن پارامترهای تجربی قرار دارد. فرمولبندی با نوشتن معادله‌ی شرودینگر با فرم کلی زیر شکل می‌گیرد:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right)\Psi_j(r) = \varepsilon_j\Psi_j(r) \quad (1)$$

در این رابطه V_{ion} پتانسیل یونی، V_H پتانسیل هارتری و V_{XC} پتانسیل تابع تبدلی همبستگی است. با تعریف چگالی الکترونی با فرمولبندی زیر:

$$n(r) = \sum \Psi_j^*(r)\Psi_j(r) \quad (2)$$

عبارات مربوط به V_H و V_{XC} به ترتیب با فرمول های ۳ و ۴ قابل بیان خواهد بود:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (4)$$

در انجام محاسبات تنها الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت در نظر گرفته شد و تاثیر الکترون‌های لایه‌های درونی با استفاده از مفهوم شبه پتانسیل‌ها وارد محاسبات گردید. توابع موج الکترونی مورد نیاز برای این کار با استفاده از توابع موج تخت با انرژی قطع ۳۵ هارتری و شبکه بندی فضای k با مقیاس $6 \times 6 \times 6$ صورت پذیرفت. همچنین برای توصیف تابع تبدلی و همبستگی سیستم شبیه سازی شده نیز از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای پتانسیل تبدلی-همبستگی بهره گرفته شد.

الف) ساختار بلوری کامل CsSnI_3

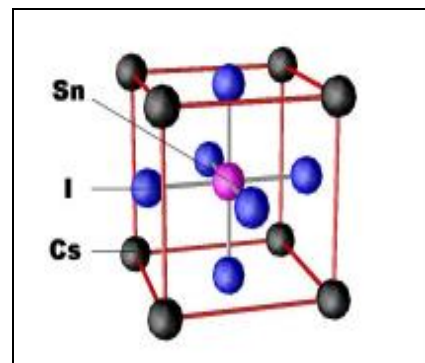
سلول اولیه ساختار پروسکایتی CsSnI_3 در دماهای بالا همانگونه که اشاره شد به صورت مکعبی بوده و شامل اتم‌های Cs ، Sn و I

کاربری، بالاترین بازده گزارش شده برای سلول ها ۳/۷ درصد است [۵].

یکی از فاکتورهای اساسی در راستای تعیین نوع کاربری این ماده در سلول های خورشیدی چگونگی آماده سازی و کیفیت نمونه های تولیدی است به گونه ای که میزان چگالی حامل های بار عامل بسیار تعیین کننده ای در نحوه ی کاربرد آن به عنوان لایه فعال یا لایه ی انتقال دهنده خواهد بود. با بررسی کارهای پیشین چنین به نظر می رسد که وجود نقص هایی همچون تهی جایی می تواند در میزان چگالی حامل های بار در این ساختارها و در نهایت ماهیت کاربردی این ماده در قالب سلول های خورشیدی موثر باشد [۶]. با توجه به اینکه بررسی تاثیر نقص تهی جایی در ساختار الکترونی این دسته از مواد به خوبی مطالعه نشده است از همین رو در این کار به مطالعه ی تاثیرهای این نوع نقص در ساختار الکترونی این ترکیب پروسکایتی به کمک محاسبات مفاهیم اولیه پرداخته شده است.

روش محاسباتی

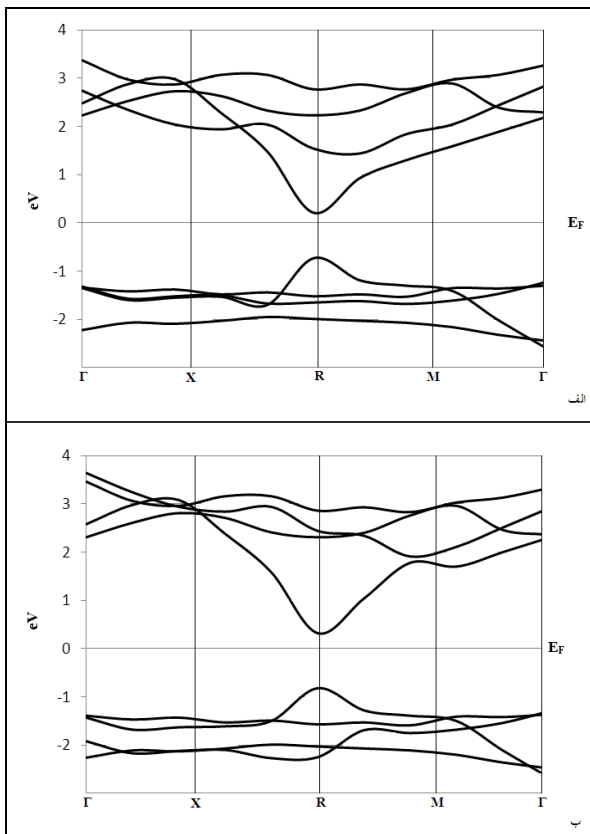
با توجه به مطالعات انجام شده ساختار پروسکایتی CsSnI_3 دارای سه فاز بلوری شناخته شده است که براساس میزان دمای نمونه می تواند متفاوت باشد [۷]. در فاز آلفا که در محدوده ی دماهای بالاتر از 426 K رخ می دهد این ماده دارای ساختار مکعبی است، در دماهای بین 351 K تا 426 K فاز بتا رخ داده و ساختار تتراگونال برای ماده پدید می آید و در نهایت در دماهای پایین تر از 351 K این ماده دارای ساختار اورتورومبیک است که آن را فاز گاما می نامند.



شکل ۱: چگونگی آرایش اتم ها در ساختار پروسکایتی CsSnI_3 در فاز آلفا.

ب) ساختار بلوری CsSnI_3 دارای نقص تهی جایی

در مرحله ی دوم این کار با شبیه سازی چهار سلول واحد و حذف یکی از اتم های Cs و Sn به صورت جداگانه، نقص تهی جایی را به سیستم وارد کرده و پس از بهینه سازی های هندسی و انرژی سیستم های شبیه سازی شده یه بررسی ساختار نواری آنها پرداخته شد. رسم ساختار نواری سیستم های شبیه سازی شده نشانگر ایجاد گاف نواری مستقیم در نقطه ی R است که از این نظر تفاوتی بین ساختار بدون نقص و ساختار دارای نقص تهی جایی وجود ندارد که ساختار نواری حاصل از شبیه سازی ها برای هر دو سیستم دارای نقص Cs و Sn به ترتیب در شکل ۳ الف و ۳ ب نشان داده شده است.



شکل ۳: ساختار نواری ترکیب پروسکایتی CsSnI_3 دارای نقص تهی جایی (الف) Cs و (ب) Sn .

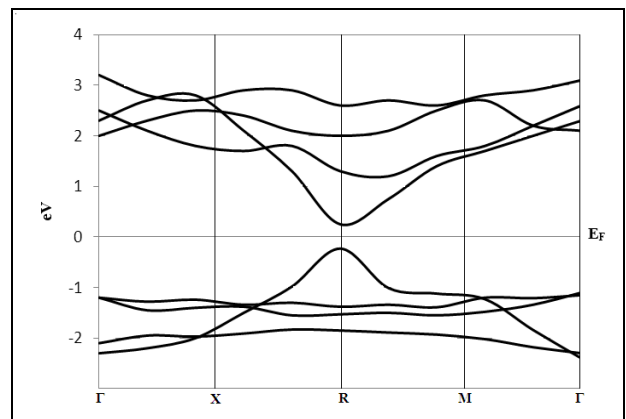
نتایج بدست آمده برای سیستم های شبیه سازی شده نشانگر افزایش گاف نواری در ساختار بلوری دارای نقص نسبت به ساختار ایده آل است. بزرگی گاف نواری برای سیستمی که دارای کمبود Cs بود برابر با 0.94eV و برای سیستم دارای کمبود Sn

است. نتایج تجربی، ثابت شبکه ی این ساختار را 6.22\AA پیش بینی می نماید [۷]. در این کار نیز اندازه ی سلول واحد و جایگاه اولیه ی اتم های Cs ، Sn و I موجود در سلول مطابق با نتایج حاصل از نتایج تجربی در نظر گرفته شد و یک سلول واحد از این ساختار بلوری شبیه سازی گردید. در گام بعدی فرایند بهینه سازی هندسی شامل بهینه سازی جایگاه اتم ها و ثابت های شبکه انجام شد به گونه ای که نیروی وارد بر هر یک از این اتم ها بعد از اتمام فرایند بهینه سازی هندسی عددی کوچکتر از 0.01 eV/\AA بدست آمد. نتایج حاصل از محاسبات انجام شده برای مقادیر ثابت شبکه به صورت مقایسه ای با نتایج تجربی در جدول شماره ی یک گزارش شده است.

جدول ۱: نتایج حاصل از محاسبات نظری و تجربی برای حجم و ثابت شبکه ساختار پروسکایتی CsSnI_3 در فاز مکعبی.

مقدار تجربی	فاز	نوع ساختار	ثابت شبکه (\AA)	حجم سلول ($\text{\AA}^3/\text{mol}$)
مقدار محاسباتی	آلفا	مکعبی	۶/۲۲	۲۴۰/۶۴
	آلفا	مکعبی	۶/۲۵	۲۴۳/۱۴

نتایج بدست آمده از محاسبه ی ساختار نواری ترکیب پروسکایتی CsSnI_3 کامل در شکل شماره ی ۲ نشان داده شده است. این محاسبات در فاز آلفا نشانگر وجود گاف نواری مستقیم در نقطه R با بزرگی 0.48 eV است که این عدد در توافق بسیار خوبی با نتایج حاصل از کارهای نظری پیشین است اگر چه مقادیر محاسبه شده مطابق انتظارمان کوچکتر از نتایج حاصل از داده های تجربی است [۸].



شکل ۲: ساختار نواری ترکیب پروسکایتی CsSnI_3 کامل (بدون نقص) در فاز آلفا.

گاف نواری CsSnI_3 می گردد و بنابراین ممکن است که این امر موجب افزایش بازده سلول های خورشیدی بر پایه ی این ماده شود.

برابر با $1/14 \text{ eV}$ بدست آمد که نتایج مربوط به بزرگی گاف نواری در ساختارهای بلوری دارای نقص شبیه سازی شده در جدول شماره ۲ گزارش شده است.

جدول ۲: مقایسه ی نتایج حاصل از محاسبات نظری برای گاف نواری CsSnI_3 در ساختار بلوری کامل و ساختار دارای نقص تهی جایی.

نوع ساختار	گاف نواری محاسبه شده (eV)	نتایج حاصل از کارهای پیشین (eV)
ساختار کامل	۰/۴۸	۰/۴۶
ساختار دارای نقص تهی جایی (Cs)	۰/۹۴	-
ساختار دارای نقص تهی جایی (Sn)	۱/۱۴	-

با توجه به نتایج حاصله می توان چنین توضیح داد که اعمال نقص تهی جایی به ساختار ترکیب پروسکایتی CsSnI_3 موجب هماهنگی بیشتر بین گاف نواری این ترکیب و طیف تابشی خورشید شده و در نتیجه از این ساختار می توان به عنوان ناحیه ی فعال در سلول های خورشیدی به منظور جذب نور و تولید حامل های بار استفاده کرد.

نتیجه گیری

در این کار ساختار نواری ترکیب پروسکایتی CsSnI_3 در فاز آلفا با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی برای دو حالت ساختار بلوری کامل و ساختار دارای نقص تهی جایی محاسبه گردید. نتایج بدست آمده برای ساختار CsSnI_3 کامل (بدون نقص) در توافق با نتایج کارهای نظری پیشین بوده است. نمودار گاف نواری بدست آمده از این محاسبات از نوع گاف مستقیم و مطابق با ملاحظات نظری کمتر از مقدار تجربی گزارش شده، بود. بررسی ساختار نواری نمونه های دارای نقص تهی جایی نیز نشان داد که اضافه شدن این نوع نقص موجب ایجاد تغییر در ساختار نواری و افزایش میزان گاف نواری آن ها می گردد که این عامل می تواند در استفاده از این ماده در ساخت سلول های خورشیدی مورد توجه قرار گیرد به گونه ای که ایجاد این نوع نقص در ساختار CsSnI_3 موجب مطابقت بیشتر بین طیف تابشی نور خورشید و

مرجع ها

- [۱] Shum, K.; Chen, Z.; Qureshi, J.; Yu, C.; Wang, J. J.; Pfenninger, W.; Vockic, N.; Midgley, J.; Kenney, J. T. "Synthesis and characterization of CsSnI_3 thin films" *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 221903.
- [۲] Chen, Z.; Yu, C.; Shum, K.; Wang, J. J.; Pfenninger, W.; Vockic, N.; Midgley, J.; Kenney, J. T. *J. Lumin.* "Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI_3 thin films: Determination of exciton binding energy" (2012), **132**, 345.
- [۳] Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P.; Kanatzidis, M. G. "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency" *Nature* (2012), **485**, 486.
- [۴] Chen, Z.; Wang, J. J.; Ren, Y.; Yu, C.; Shum, K. "Schottky solar cells based on CsSnI_3 thin-films" *Appl. Phys. Lett.* (2012), **101**, 093901.
- [۵] Zhang, Q.; Liu, X. Small "Dye-sensitized solar cell goes solid" (2012), **8**, 3711.
- [۶] Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, "Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells" *A. Nano Lett.* 2014, **14**, 2584.
- [۷] K. Yamada, S. Funabiki, H. Horimoto, T. Matsui, T. Okuda, and S. Ichiba. "Structural phase transitions of the polymorphs of CsSnI_3 by means of Rietveld analysis of the X-ray diffraction" *Chemistry Letters*, **801**, (1991).
- [۸] Chabot, J. F.; Côté, M.; Brière, J. B.; "Ab initio study of the electronic and structural properties of CsSnI_3 perovskite" *American Physical Society* (2004), **342**, 41.