

ORIGINAL ARTICLE**The role of band gap in the efficiency of metal halide perovskite solar cells in different dimensions****Correspondence**

Email:

How to cite

,

ABSTRACT

In recent years, perovskite solar cells (PSCs) have experienced rapid and unprecedented development and have become candidates for solar cells. Among perovskite solar cells, metal halide perovskite solar cells are known as one of the recent innovations in the field of renewable energy. These cells have received much attention due to their high efficiency. One of the main advantages of these cells is the ease of production and the possibility of optimizing their electronic properties. Also, their ability to absorb light at different wavelengths can lead to an increase in energy conversion efficiency. However, there are still challenges such as sustainability and long-term life, which require further research. Since the efficiency of perovskite metal halide solar cells can be significantly increased by changing the band gap and improving the structure, in this article, by changing the dimensions of perovskite metal halide, which all have lead and iodine in their structure, the band gap is improved. The use of Quantum Espresso software package has been calculated and the appropriate band gap interval has been investigated to increase efficiency for use in solar cells.

KEYWORDS

Perovskite, stability, metal halide perovskite solar cell, band gap, quantum espresso.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

نقش شکاف نواری در بازدهی سلولهای خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی در ابعاد مختلف

چکیده

در سال‌های اخیر، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، گسترش سریع و بی‌نظیری را پشت سر گذاشته‌اند. از بین سلولهای خورشیدی پروسکایتی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی به عنوان یکی از نوآوری‌های اخیر در حوزه انرژی تجدیدپذیر شناخته می‌شوند. این سلول‌ها به دلیل کارایی بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از مزایای اصلی این سلول‌ها، سهولت در تولید و امکان بهینه‌سازی خواص الکترونیکی آنهاست. همچنین، توانایی آنها در جذب نور در طول موج‌های مختلف، می‌تواند به افزایش کارایی تبدیل انرژی منجر شود. با این حال، چالش‌هایی نظیر پایداری و عدم عمر طولانی‌مدت همچنان وجود دارد که نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. از آنجا که بازده سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی با تغییر در شکاف نواری و ابعاد ساختار می‌تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد، در این مقاله، با تغییر در ابعاد پروسکایت هالید فلز که در ساختار تمامی آنها سرب و ید وجود دارد، شکاف نواری را با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو محاسبه و کاربرد هریک از پروسکایتها را در چهاربعد (صفر، یک، دو و سه) بررسی کرده و به چالش‌ها و جهت گیری‌های توسعه آتی مواد پروسکایتی با ابعاد مختلف در زمینه اپتوالکترونیک پرداخته ایم.

واژه‌های کلیدی

پروسکایت، پایداری، سلول خورشیدی پروسکایت هالید فلزی، شکاف نواری، کوانتوم اسپرسو.

نویسنده مسئول:
رایانامه:

استناد به این مقاله:

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

مقدمه

با توجه به افزایش آگاهی عمومی در مورد حفاظت از محیط زیست، استفاده از سوخت‌های فسیلی تجدید ناپذیر برای تولید برق به تدریج کاهش یافته است تا به آینده ای بدون کربن برسد. بنابراین، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر (به عنوان مثال، خورشید، باد و جزر و مد) با توسعه فناوری‌های تبدیل انرژی با راندمان بالا بسیار ضروری است. در میان منابع مختلف انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی به دلیل پاک و فراوانی، توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. استفاده از انرژی خورشیدی عمدتاً به سه شکل اصلی شامل فتوکاتالیز، فتوولتائیک (سلول‌های خورشیدی) و فناوری‌های فتوترمال طبقه‌بندی می‌شود. سلول‌های خورشیدی به عنوان جذاب‌ترین راه‌ها برای تبدیل مستقیم انرژی نور خورشید به نیروی الکتریکی در نظر گرفته می‌شوند [۱].

سلول‌های خورشیدی پروسکایتی یکی از پیشرفته‌ترین و امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها در زمینه انرژی خورشیدی هستند. این نوع سلول‌ها از مواد پروسکایتی که معمولاً ترکیباتی از کاتیون‌های ارگانیک، فلزات و هالیدها هستند، ساخته می‌شوند. این ترکیبات قابلیت جذب نور خورشید را دارند و با تبدیل آن به انرژی الکتریکی از طریق اثر فتوالکتریک، عمل می‌کنند [۲].

*ویژگی‌ها و مزایا:

۱. بازده بالا: سلول‌های پروسکایتی در شرایط آزمایشگاهی، بازدهی بالاتر از ۲۵ درصد را نشان داده‌اند.
 ۲. صرف هزینه کم جهت ساخت: فرآیند تولید آن‌ها به نسبت سایر سلول‌های خورشیدی (مانند سیلیکونی) کمتر هزینه‌بر است.
 ۳. سازگاری و انعطاف‌پذیری: این سلول‌ها می‌توانند بر روی بسترهای انعطاف‌پذیر قرار گیرند، که امکان استفاده در کاربردهای متنوع را فراهم می‌کند.
- *چالش‌ها

۱. پایداری: یکی از بزرگ‌ترین چالش‌ها، پایداری در برابر شرایط جوی و دماهای بالا است.
۲. سمیت: برخی از مواد استفاده شده، به ویژه سرب، ممکن است مسائل زیست‌محیطی ایجاد کنند.
۳. عمر مفید: عمر طولانی مدت سلول‌ها نیاز به تحقیق و توسعه بیشتری دارد [۳].

یکی از مهمترین ترکیبات سلول خورشیدی پروسکایتی، سلول خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی است. فرمول کلی این سلول خورشیدی سه بعدی AMX_3 است، که در آن سایت A حاوی یک کاتیون تک ظرفیتی، از جمله $CH_3NH_3^+$

$CH(NH_2)_2^+$ و Cs^+ است. سایت M حاوی یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند Pb^{2+} و یونهای دیگر مانند Sn^{2+} است. سایت X حاوی آنیون‌ها هستند که ممکن است ید، کلر یا برم باشند. بسته به آرایش فضایی واحدهای هشت وجهی سلول خورشیدی پروسکایتی هالید فلزی بسیاری از ویژگی‌های منحصر به فرد را نشان می‌دهد. جذب نور قوی، شکاف‌های نواری قابل تنظیم، طول‌های پخش طولانی و طول عمر حامل بار، تحرک بالا حامل بار و بازده کوانتومی بالا، از جمله ویژگی‌های این سلول خورشیدی می‌باشد [۴].

ساختار پروسکایت‌های هالید فلزی در ابعاد مختلف:

ابعاد یک ماده نیم رسانا نقش مهمی در ساختار، خواص و عملکرد دستگاه مربوطه دارد. در یک نیم هادی خاص، ابعاد، برهمکنش‌های کاملاً متفاوتی با ماده، نور و الکترونیک ایجاد می‌کنند. پیشرفت‌های قابل توجهی در توسعه و کاربرد نیم هادی‌های با ابعاد کم، مانند نیم هادی‌های عنصری، ترکیبی و فلزی، محقق شده است. یکی از انگیزه‌های اصلی این تلاش‌ها، بررسی روابط بین خواص و عملکرد این مواد نیم هادی با تنظیم ابعاد، ساختار و ترکیب آنها بوده است. تلاش‌های قابل توجهی نیز به آشکار کردن چگونگی تأثیر ابعاد بر این مواد به منظور توسعه دستگاه‌های مقرون به صرفه، کارآمد و پایدار اختصاص داده شده است. از نظر ابعاد پروسکایت‌های هالید فلزی، به چهار دسته تقسیم می‌شوند: صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی [۵و۶].

۱. صفر بعدی: پروسکایت به صورت ذرات کوانتومی و نانوذرات معرفی می‌شود که ویژگی‌های نوری و الکترونیکی خاصی دارند.

۲. یک بعدی: پروسکایت به صورت نانوالیاف یا نانو میله در می‌آید که منجر به تغییر در خواص الکتریکی و مکانیکی می‌شود.

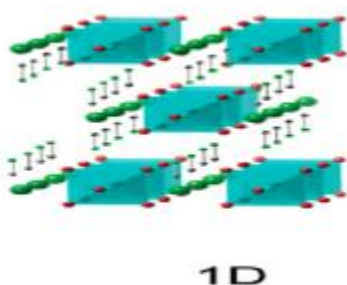
۳. دو بعدی: پروسکایت‌ها مانند لایه‌های نازک، خواص سطحی و الکترونیکی منحصربه‌فردی از خود نشان می‌دهند که می‌توانند در کاربردهای نانو الکترونیک مؤثر باشند.

۴. سه بعدی: پروسکایت به صورت بلورهای سه بعدی است که خواص مکانیکی و الکتریکی قابل توجهی دارند و به طور گسترده در کاربردهای فوتوولتائیک استفاده می‌شوند.

مقایسه رفتار پروسکایت در ابعاد مختلف می‌تواند ما را به درک عمیق‌تری هدایت کند [۷].

معدنی است. در اینجا واحد هشت وجهی شامل یون Pb^{2+} است که با شش اتم هالوژن هماهنگ شده است. هر واحد هشت وجهی توسط چهار یون هالید به دو واحد مجاور متصل می‌شود [۱۱].

نانوساختارهای پروسکایت هالید فلزی یک بعدی (شکل ۳)، مانند NWs و NRs با قطرهای ۱۰-۱۰۰ نانومتر و طول چند صد نانومتر یا حتی میکرومتر، به دلیل خواص ذاتی برجسته‌شان، مانند انتشار طولانی حامل بار، در بسیاری از دستگاه‌های فوتونی و نوری استفاده شده‌اند. رویکردهای مختلفی برای تهیه پروسکایت‌های هالید فلزی یک بعدی تک بلوری مانند روش‌های فاز محلول، روش‌های فاز بخار، روش‌های تزریق داغ پیشنهاد شده است. بر اساس این روش‌ها، کاربردهای مختلف مانند سلول‌های خورشیدی، LED و لیزر نیز به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲].

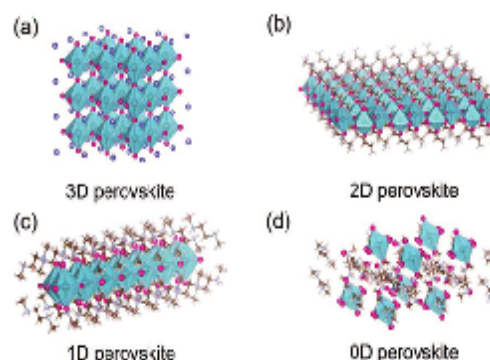


شکل ۳. ساختار پروسکایت یک بعدی [۱۳]

پروسکایت دوبعدی:

پروسکایت‌های لایه ای دو بعدی به دو گروه اصلی با فرمول‌های عمومی $(RNH_3)_2(A)_{n-1}MX_{3n+1}$ طبقه‌بندی می‌شوند که در آنها R بیانگر کاتیون آمینی با هیدروکربنهای حلقوی یا خطی می‌باشد. همچنین M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی می‌باشد که در داخل ساختار هشت وجهی تشکیل شده از اتم‌های هالوژن X قرار می‌گیرد. پروسکایت دو بعدی با معرفی یک گروه عملکردی آلی در پروسکایت سه بعدی، با استفاده از ساختار بلوری رادلزدن-پوپر با فرمول $(RNH_3)_2An-1BnX_{3n+1}$ تشکیل می‌شود. که در آن A_{n-1} $(1BnX_{3n+1})$ نشان دهنده یک لایه رسانا است که از پروسکایت ۳ بعدی اصلی، مانند یدید سرب سزیم مشتق شده است. [۱۴]

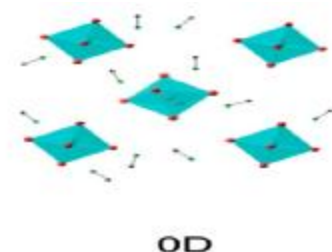
پروسکایت‌های هالید فلزی دو بعدی همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، از لایه‌های نازک اتمی تشکیل شده‌اند که دارای صفحات هالید فلزی با شکاف نواری کم است و توسط لیگاندهای آلی با شکاف نواری بالا احاطه شده‌اند که به عنوان مانع عمل می‌کنند. شبکه‌های دو بعدی، زمانی رخ



شکل ۱. ساختار پروسکایت در ابعاد (صفر بعدی، یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی) [۷]

پروسکایت صفر بعدی:

پروسکایت‌های با ابعاد کم، فرصتی نادر برای بررسی دینامیک شبکه و رفتار حامل بار در جامدات محصور کوانتومی حجیم، به ویژه در کاربردهای اپتوالکترونیکی ارائه می‌دهند. در پروسکایت‌های غیرآلی صفر بعدی با فرمول شیمیایی کلی Cs_4PbX_6 همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، X می‌تواند کلر، برم یا ید باشد، به بلورهای صفر بعدی اجازه نمایش ویژگی‌های ذاتی یک هشت وجهی منفرد با استفاده از هر دو روش تجربی و نظری می‌دهند. نتایج به ما نشان می‌دهد که این پروسکایت صفر بعدی شبیه به یک مولکول رفتار می‌کند [۸]. با این حال، بحث سیستماتیک در مورد ساختار بلوری و الکترونیکی پروسکایت‌های صفر بعدی برای درک بیشتر ویژگی‌های فتوفیزیکی آن‌ها و بررسی جامع پروسکایت‌های صفر بعدی برای کاربردهای بیشتر آنها در حال بررسی است. ساختار بلوری و الکترونیکی منحصر به فرد پروسکایت‌های صفر بعدی، از جمله شکاف نوار بزرگ و انرژی اتصال اکسایتون بالا، از ویژگیهای این پروسکایت می‌باشد [۹].



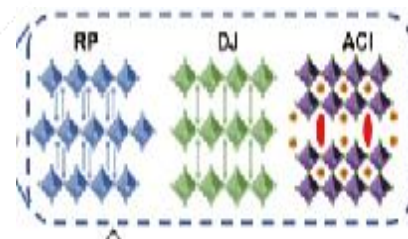
شکل ۲. ساختار پروسکایت صفر بعدی [۱۰]

پروسکایت یک بعدی:

پروسکایت یک بعدی شامل یک لایه مشترک با واحدهای هشت وجهی با کاتیون‌های آلی قرار گرفته در بین لایه‌های

می‌دهند که گروه کاتیون آلی A، برای قرارگیری در فضای داخل ساختار متشکل از نزدیکترین همسایه های X داخل صفحات معدنی، خیلی بزرگتر باشد. پس بزرگی گروه آلی A سبب اعوجاج ساختار مکعبی می‌شوند. [۱۵]

پروسکایت‌های هالید فلزی دوبعدی به دلیل پایداری طولانی مدت در محیط، توجه تحقیقاتی شدیدی را به خود جلب کرده‌اند. در مقایسه با آنالوگ سه بعدی آرایش متناوب لایه‌های آلی و معدنی منجر به تشکیل یک چاه کوانتومی چندلایه (MQW) می‌شود که به پروسکایت‌های دوبعدی خواص اپتوالکترونیکی ناهمسانگردی می‌بخشد. سه نوع ماده پروسکایت دو بعدی/شبه دوبعدی وجود دارد که عبارتند از: پروسکایت‌های رودلسدن - پوپر (RP)، دیون-ژاکوبسون (DJ) و کاتیون‌های متناوب در فضای بین لایه ای پروسکایت‌ها (ACI). پروسکایت‌های هالید فلزی چهرشی عظیم در کارایی سلول‌های خورشیدی و خواص نوری از خود نشان داده‌اند. در حالی که بالاترین بازده تاکنون در ساختارهای سه بعدی به دست آمده‌اند، همتایان دوبعدی آن‌ها ویژگی‌های جالبی را در رابطه با تنوع ساختاری، پایداری، ویژگی‌های فوتوفیزیکی و اتصال کوانتومی اضافه می‌کنند. [۱۶]



شکل ۴. ساختار پروسکایت دو بعدی، پروسکایت‌های رودلسدن - پوپر (RP)، دیون-ژاکوبسون (DJ) و کاتیون‌های متناوب در فضای بین لایه‌ای پروسکایت‌ها [ACI(۱۷)]

پروسکایت سه بعدی:

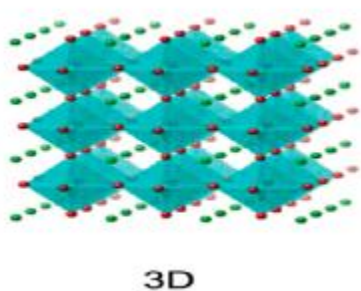
در سال‌های اخیر در میان نسل‌های مختلف سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی سه بعدی همانطور که در شکل ۵ نمایش داده شده است، به علت قیمت ارزان و رشد سریع بازده، مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به اهمیت بکارگیری ساختارهای پروسکایتی در نسل جدید سلول‌های خورشیدی، مطالعه بر روی این ساختارها، ضروری به نظر می‌رسد. تنوع و تطبیق پذیری پروسکایت‌ها، باعث می‌شود که این مواد بتوانند ساختارهای چند بعدی با فرمول شیمیایی مختلف و با استفاده از ترکیبات مختلف و از اجزای متفاوت بسازند. ساختارهای سه بعدی پروسکایتی، دارای فرمول کلی

AMX_3 هستند که در آنها A، کاتیون تک ظرفیتی و یا کاتیون آمینی آلی با اندازه مناسب و M بیانگر فلزات دو ظرفیتی جدول تناوبی و X از عناصر هالوژنی می‌باشد.

[۱۸ و ۱۹]. پروسکایت‌های سه بعدی، بطور معمول سلول واحدی شامل ۵ اتم در یک ساختار مکعبی دارند، که در آنها کاتیون B، ۶ همسایه ی اول و آنیون X و کاتیون A هر کدام ۱۲ همسایه اول دارند. [۲۰ و ۲۱]

پایداری ساختاری پروسکایت ها هنگام استفاده در دستگاه‌های فتوولتائیک بسیار مهم است، زیرا انتظار می‌رود که آنها برای بیش از ۲۵ سال پایدار بمانند. پایداری ساختاری به عنوان توانایی فازبلوری برای پایداری در طیف وسیعی از عوامل خارجی مانند گرما، فشار، رطوبت و غیره تعریف می‌شود. در ترکیبات پروسکایت سه بعدی معمولاً کاتیون‌های A بزرگتر از کاتیون‌های B هستند. پروسکایت‌های اکسیدی به دلیل ماهیت چند منظوره آنها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، پروسکایت‌های اکسید به دلیل شکاف نواری وسیع خود، ۸ تا ۲۰ درصد از طیف خورشیدی را دریافت می‌کنند و استفاده از آن‌ها را در کاربردهای فتوولتائیک محدود می‌کنند. [۲۲]

طی چند سال گذشته، پروسکایت هالید فلزی سه بعدی شهرت خود را در بازده و آسانی در ساخت افزایش داده و اکنون نامزد خوبی برای نسل بعدی سلول‌های خورشیدی شده است. این را می‌توان با افزایش چشمگیر بازده تبدیل توان نشان داد. این عملکرد برجسته بر اساس ویژگی‌های استثنایی این پروسکایت‌هاست که دارای تحرکات زیاد حامل بار، ضرایب جذب بالا، شکاف نواری مستقیم و قابل تنظیم و طول انتشار طولانی می‌باشند. [۲۳]

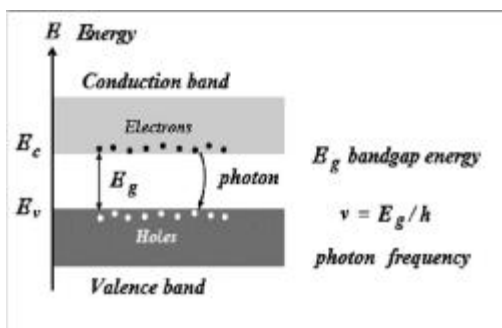


شکل ۵. ساختار پروسکایت سه بعدی [۲۳]

در این قسمت، به بررسی عوامل مؤثر بر بازده این سلول‌های خورشیدی پرداخته خواهد شد.

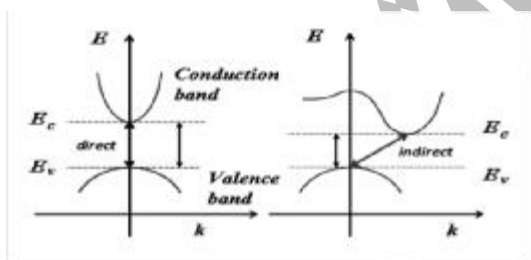
۱. ساختار بلوری

کیفیت ساختار بلوری پروسکایت‌ها تأثیر زیادی بر بازده



شکل ۶. شکاف نواری، نوار ظرفیت و نوار هدایت [۲۸]

شکاف نواری نشان‌دهنده حداقل اختلاف انرژی بین بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانایی است همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با این حال، بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانایی معمولاً دارای تکانه یکسان نیستند. ما دونه شکاف نواری داریم: شکاف نواری مستقیم و غیر مستقیم (شکل ۷). در یک نیم هادی با شکاف نواری مستقیم، قسمت بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانایی دارای تکانه یکسان هستند، اما در یک نیم هادی با شکاف نواری غیرمستقیم، حداکثر انرژی نوار ظرفیت تا حداقل انرژی نوار هدایت در مقدار متفاوتی از تکانه قرار دارند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است. [۲۸]



شکل ۷. شکاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۲۸]

محدودیت شاکلی و کوپیسر^۱:

در فیزیک، نظریه محدودیت شاکلی-کوپیسر یا محدودیت تعادلی جزیی به ماکزیمم راندمان یک سلول خورشیدی که از اتصال (P-n) استفاده می‌کند بر می‌گردد. این موضوع در ابتدا توسط ویلیام شاکلی و هانس کوپیسر در سال ۱۹۶۱ محاسبه شد. این محدودیت یکی از مسائل اساسی در تولید انرژی خورشیدی است. حد شاکلی-کوپیسر با بررسی مقدار انرژی الکتریکی استخراج شده از هر فوتون تابشی محاسبه می‌شود. این محاسبه حداکثر بازده تبدیل خورشیدی را در حدود ۳۳/۷ درصد با فاصله نوار ۱/۴ الکترون ولت در شرایط استاندارد یعنی

۱/۵ AM

سلول‌های خورشیدی دارد. بلورهای با کیفیت بالا دارای نواقص کمتری هستند که به کاهش تلفات الکتریکی و افزایش کارایی کمک می‌کند. ساختارهای چندلایه‌ای نیز می‌توانند به بهبود جذب نور و انتقال بار کمک کنند.

۲. ترکیبات شیمیایی

ترکیب هالید فلزی در ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بسیار اهمیت دارد. استفاده از عناصر مختلف مانند سرب، قلع و ید، می‌تواند بر خواص الکتریکی و نوری سلول تأثیر بگذارد. همچنین، تغییر نسبت این ترکیبات می‌تواند به بهینه‌سازی عملکرد سلول منجر شود.

۳. روش‌های تولید

روش‌های ساخت، مانند چاپ جوهری و روش‌های لایه‌نشانی بخار، نقش مهمی در کیفیت نهایی سلول دارند. این روش‌ها می‌توانند بر روی یکنواختی لایه‌ها و چسبندگی آنها در نهایت بر بازده سلول‌ها اثرگذار باشد.

۴. شرایط محیطی

شرایط محیطی از جمله دما و شدت نور بر عملکرد سلول‌های خورشیدی تأثیر دارند. به طور خاص، دماهای بالا می‌توانند باعث کاهش کارایی سلول شوند. بنابراین، مدیریت حرارت در طراحی سلول‌ها اهمیت دارد.

۵. عیوب و نواقص

نواقص ساختاری، از جمله نقص‌های نقطه‌ای و دیواره‌های مرزی، می‌توانند بر عملکرد سلول تأثیر منفی بگذارند. تحقیقات نشان داده‌اند که کاهش این نواقص از طریق بهبود فرآیند تولید می‌تواند به افزایش بازده منجر شود. [۲۴ و ۲۵]

۲- شکاف نواری:

شکاف نواری، فاصله بین نوار ظرفیت الکترون‌ها و نوار رسانایی است. اساساً، شکاف نواری نشان‌دهنده حداقل انرژی لازم برای برانگیختن یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش است. در یک سلول خورشیدی، شکاف نواری بخشی از طیف خورشیدی را که سلول می‌تواند جذب کند، تعیین می‌کند. یک نیم هادی می‌تواند فوتون‌هایی را جذب کند که انرژی بیشتری نسبت به شکاف نواری مواد دارند. شکاف نواری با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد، زیرا جفت‌های الکترون - حفره در این حالت نزدیک‌تر به هم هستند و نمی‌توان از برهمکنش کولمبی بین آنها غافل شد و باعث افزایش انرژی جنبشی می‌شود [۲۶ و ۲۷].

Control -
System -
Electrons -
Atomic-species -
Atomic-position -
K-point -

در قسمت control، اطلاعاتی که بایستی محاسبه گردد، در مقابل کلمه calculation وارد می شود. مانند calculation="scf" یا calculation="band gap" بخش system، اطلاعات مورد نظر را از CIF (crystallographic information file) و COD (Crystallography open data)، شامل ساختار شبکه، پارامتر شبکه، تعداد اتم، نوع اتم و ecut را می نویسیم. در قسمتهای ۳ تا ۵ نیز اطلاعات ساختاری مانند نام اتم، جرم اتمی و مختصات نقاط را وارد می کنیم. در مورد شبه پتانسیلها، از طریق سایت pseudopotential gbrv و یا sssp pseudopotntiol و شبه پتانسیلهای موجود در کوانتوم اسپرسو، اطلاعات را ثبت می کنیم. در قسمت ۶، برای بدست آوردن k-point، بایستی از روی ساختار رسم شده در XCrysden، مسیری با نقاط دارای تقارن بالا را انتخاب کنیم و مختصات آنها را در قسمت ۶ قرار دهیم و یا از سایت Bilbao مشخصات نقاط پرتقارن را پیدا می کنیم. پس از تکمیل مشخصات، اطلاعات را در برنامه pwgui باز می کنیم و محاسبات مورد نیاز را انجام می دهیم. در آغاز محاسبات باید ساختاری بهینه (Optimal structure) ایجاد کنیم و این امر در قسمت اول (control) به صورت دستور زیر آشکار می شود.

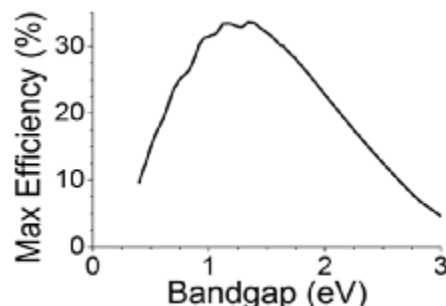
Calculation="vc-relax"

پس از نوشتن scf، کلیه خصوصیات اپتیکی اعم از شکاف نواری، جذب، دی الکتریک و.... بر روی ساختارهای ایجاد شده از طریق pwgui و xcrysden محاسبه می گردد. لازم به ذکر است در تمامی ترکیبات فلز مورد مطالعه، سرب و ید به عنوان هالید در نظر گرفته شده است. ترکیباتی که بر روی آنها محاسبات انجام شده است به شرح ذیل می باشد:

۱. صفر بعدی: Cs_4PbI_6

با استفاده از طیف خورشیدی تعیین می کند. بنابراین، یک سلول خورشیدی ایده آل با تابش خورشیدی تابشی ۳۳۷ وات بر متر مربع تولید می کند. هنگامی که تابش خورشیدی به عنوان تابش جسم سیاه ۶۰۰۰ درجه کلون مدل سازی می شود، حداکثر بازده زمانی رخ می دهد که انرژی شکاف نواری $E_g = 1.4 \text{ eV}$ باشد (شکل ۸) [۲۹].

¹Shockley-Queisser



شکل ۸. حداکثر بازده یک سلول خورشیدی که توسط مدل شاکلی-کویسر به عنوان تابعی از انرژی شکاف نواری محاسبه شده است. [۲۹]

روش محاسباتی

با عنایت به موارد ذکر شده در قسمت مقدمه، به بررسی مقدار شکاف نواری در سلول خورشیدی پروسکایتی صفر، یک، دو و سه بعدی جهت کاربرد در سلول خورشیدی با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو می پردازیم.

کوانتوم اسپرسو یک بسته محاسباتی برای محاسبه ساختار الکترونیکی جامدات و مدل سازی بر روی نانوساختارهای از پیش تعیین شده و یا نانوساختارهایی که ما خواهیم ساخت می باشد، که به صورت رایگان و منبع باز می باشد. این کد بر پایه نظریه تابعی چگالی، مجموعه پایه های موج تخت، و شبه پتانسیل ها (با رعایت شرط نرمال) عمل می کند. این نرم افزار دارای طیف وسیعی از قابلیت ها جهت محاسبه ویژگی های اولیه و حالت پایه نانوساختارها، نظیر: محاسبات خودسازگار (SCF)، چگالی حالات (DOS)، ساختار نواری (Bands)، نیروها و انرژی های ساختار در حالت پایدار، بهینه سازی، محاسبات فونونی و دیگر خواص مربوط به ساختار می باشد. این نرم افزار شامل بسته های موازی سازی (PWGUI، XCrysden، sigmaplot) و کتابخانه لینوکس جهت بکارگیری بهتر نرم افزار است [۳۰]. در ابتدای محاسبات کوانتوم اسپرسو، بایستی SCF (self-consistent field) برای هر ساختاری مهیا گردد. SCF شامل ۶ قسمت زیر می باشد:

R_A , R_B و R_X به ترتیب شعاع یون‌های متناظر ساختار ABX_3 هستند. انحراف از مقدار ۱ باعث می‌شود ساختار مکعبی واپیچیده شده و بلور تقارن کمتری خواهد داشت. باید توجه داشت، برای آنکه $t \approx 1$ باشد یون A می‌بایست بسیار بزرگتر از یون B باشد.

در مورد ترکیب سه بعدی $MAPbI_3$ ، فاکتور گلد اشمیت به صورت زیر محاسبه گردیده است:

$$\begin{aligned} R_A &= R_{MA} = 223 \text{ Pm} \\ R_B &= R_{Pb} = 135 \text{ Pm} \\ R_X &= R_I = 222.5 \text{ Pm} \\ t &= 0.89 \end{aligned}$$

شعاع یونی عناصر از مقالات مستخرج شده است. [۳۶ و ۳۷] با توجه به عدد بدست آمده برای t، ساختار مورد نظر ما پایدار می‌باشد.

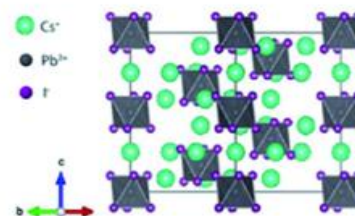
در خصوص ساختارهای صفر، یک و دو بعدی، فاکتور گلد اشمیت کارایی ندارد و سه ساختار مورد نظر از مقالات مختلف استخراج شده است و پایداری و فایل اطلاعاتی مربوط به ترکیب ها، CIF از طریق سایت Material projects بررسی می‌گردد. ابتدا در قسمت search، ترکیب مورد نظر را وارد می‌کنیم و از روی انرژی تشکیل، ترکیبی که انرژی تشکیل صفر یا حدود صفر داشته باشد را انتخاب می‌کنیم. در این قسمت پس از تایید ترکیب مورد نظر کلیه اطلاعات مربوط به ترکیب اعم از ثابت شبکه، تعداد اتم‌های سازنده و نمایش داده می‌شود. از این اطلاعات همانطور که در قسمت قبل توضیح داده شد، در قسمت ورودی کوانتوم اسپرسو استفاده می‌کنیم.

در اینجا بر اساس اطلاعات وارد شده در scf، شکاف نواری پروسکایت هالید فلزی را در ابعاد مختلف (صفر، یک، دو و سه بعدی) (جدول ۱ تا ۴) (اشکال ۱۳ تا ۱۶) بدست می‌آوریم و با هم مقایسه می‌کنیم.

*پروسکایت هالید فلزی صفر بعدی:

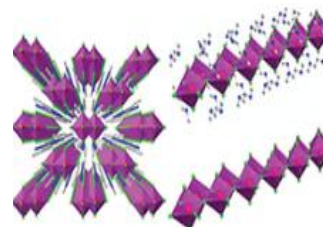
جدول ۱. شکاف نواری Cs_4PbI_6

Cs_4PbI_6	Experimental [۳۹ و ۴۰]	this work
Band gap(e V)	3.3- 4.5	3.83



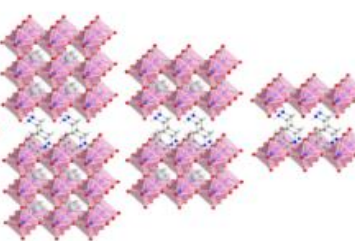
شکل ۹. ساختار $[Cs_4PbI_6]$

۲. یک بعدی: $C_4N_2H_{14}PbI_4$



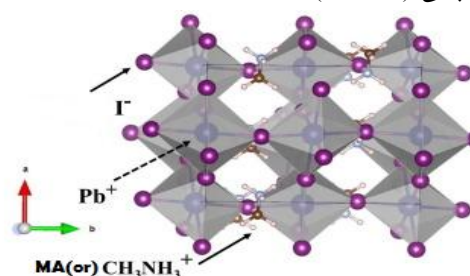
شکل ۱۰. ساختار $[C_4N_2H_{14}PbI_4]$

۳. دوبعدی: $2CH_3NH_3PbI_2 \cdot (C_4H_9NH_3)$



شکل ۱۱. ساختار $[2CH_3NH_3PbI_2 \cdot (C_4H_9NH_3)]$

۴. سه بعدی: $NH_3CH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$)

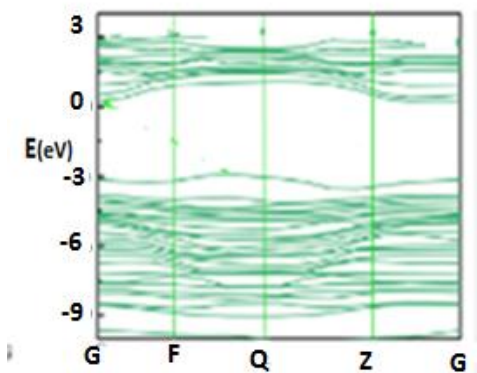


شکل ۱۲. ساختار $[MAPbI_3]$

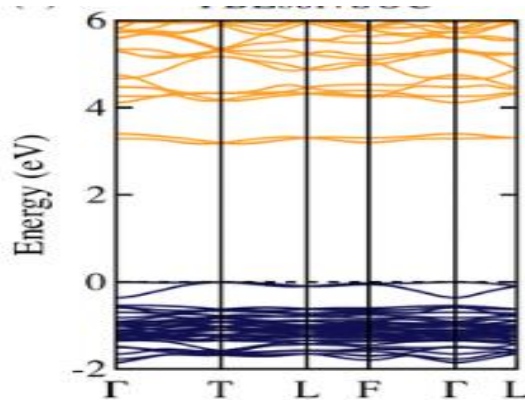
نتایج

در ابتدا پایداری ساختارهای مورد نظر را بررسی می‌کنیم. در مورد ساختارهای سه بعدی، پایداری از طریق فاکتور گلد اشمیت محاسبه می‌گردد. این عامل بدون بعد به نام t نشان دهنده سازگاری یون‌ها در شبکه‌های سه بعدی است. این فاکتور برای ساختارهای پایدار، بایستی بین ۰/۸۵ تا ۱ باشد [۳۵].

$$t = (R_A + R_X) / [(\sqrt{2})(R_B + R_X)]$$



شکل ۱۵. شکاف نواری پروسکایت هالید فلزی دوبعدی
[$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]_2\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_2\text{I}_7$]



شکل ۱۳. شکاف نواری پروسکایت هالید فلزی صفر بعدی
[۳۹]

*پروسکایت هالید فلزی یک بعدی:

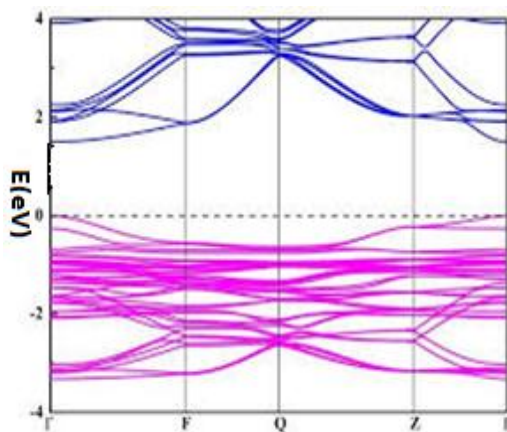
جدول ۲. شکاف نواری $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbI}_4$

$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbI}_4$	Experimental [۴۱]	(this work)
Band gap(eV)	2.5-3.2	2.68

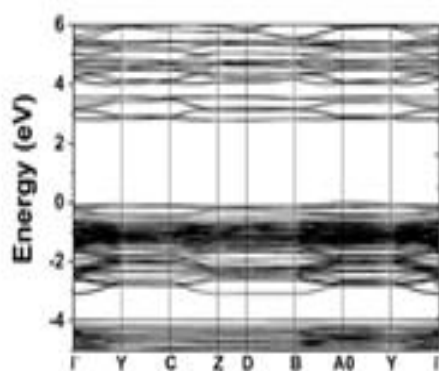
*پروسکایت هالید فلزی سه بعدی:

جدول ۴. شکاف نواری MAPbI_3

MAPbI_3	Experimental [۴۶و۴۵]	(this work)
Band gap (eV)	1.58-1.70	1.61



شکل ۱۶. شکاف نواری پروسکایت هالید فلزی سه بعدی MAPbI_3
[۴۶]



شکل ۱۴. نمودار شکاف نواری پروسکایت هالید فلزی یک بعدی
[$[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbI}_4]$]

*پروسکایت هالید فلزی دو بعدی:

جدول ۳: شکاف نواری $2\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_2\text{I}_7$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$)

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2$	Experimental [۴۴و۴۳و۴۲]	(this work)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_2\text{I}_7$		
Band gap (eV)	2.4-3.7	3.17

نتیجه گیری

در جداول ۱ تا ۴ مقدار شکاف نواری برای ۴ ساختاری که در قسمت قبل توضیح داده شد، با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو بدست آمد. همچنین بر اساس نمودارهای رسم شده انرژی بر حسب K-point در شکل‌های ۱۳ تا ۱۶، شکاف نواری (فاصله بالاترین نوار ظرفیت و پایین ترین نوار رسانش) در نمودارها با مقادیر محاسبه شده در جداول ۱ تا ۴ همخوانی دارد. بر اساس این موضوع که محدوده شکاف نواری قابل قبول در سلول خورشیدی بین ۱ تا ۱/۸ الکترون ولت است و یک سلول خورشیدی ایده آل دارای یک شکاف نواری مستقیم

پروسکایتی، ترجیحا از پروسکایت‌های سه بعدی استفاده می‌شود..

با توجه به نتایج بالا، پروسکایت‌های هالید فلزی سه بعدی به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای دستگاه‌های اپتوالکترونیک کم هزینه و با راندمان بالا در طی چند سال گذشته ظاهر شده اند.

توجه به موارد موثر در پایداری سلولهای خورشیدی پروسکایت هالید فلزی و غلبه بر چالش‌های موجود، می‌تواند به تجاری سازی این فناوری در آینده کمک کند. اما عاملی که می‌تواند در این میان مانع از تحاری سازی این نوع سلولهای خورشیدی گردد، سمی بودن سرب، قیمت و وزن بالای آن است. در نتیجه بایستی به دنبال جایگزین مناسب برای سرب در این سلولها باشیم.

۱/۴ الکترون ولت برای جذب حداکثر تعداد فوتون از تابش خورشید است، در پروسکایت صفر بعدی و یک بعدی، به علت محدودیت در سه راستا، الکترون‌ها در ابعاد نانو حبس شده و شکاف نواری افزایش می‌یابد. (جدول ۱ و ۲) شکاف نواری به صورت انرژی‌های گسسته می‌باشد نه پیوسته. در نتیجه کاربرد آنها در اپتوالکترونیک جذاب تر می‌باشد. در پروسکایت‌های دو بعدی، الکترون‌ها در دو راستا حرکت می‌کنند و اثرات کوانتومی به روشنی ملاحظه می‌گردد. این اثرات باعث افزایش شکاف نواری نسبت به حالت سه بعدی می‌گردد. (جدول ۳) در نتیجه کاربرد آنها در دیودهای نوری و لیزرهای نیم رسانا مشهودتر است. در مورد پروسکایت‌های سه بعدی، شکاف نواری (جدول ۴)، نسبت به ابعاد دیگر پروسکایت هالید فلز در محدوده سلول خورشیدی و نزدیک به مقدار شکاف نواری محاسبه شده در بیشترین بازده است. در نتیجه برای ساخت سلولهای خورشیدی

References

- [1]. Zhao Y, Xiang H, Ran R, Zhou W, Wang W, Shao Z. Beyond two-dimension: One-and zero-dimensional halide perovskites as new-generation passivators for high-performance perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*. 2023 Aug 1;83:189-208.
- [2]. Szuromi P, Grocholski B. Natural and engineered perovskites. *Science*. 2017 Nov 10;358(6364):732-3.
- [3]. Zhang L, Mei L, Wang K, Lv Y, Zhang S, Lian Y, Liu X, Ma Z, Xiao G, Liu Q, Zhai S. Advances in the application of perovskite materials. *Nano-Micro Letters*. 2023 Dec;15(1):177.
- [4]. Duan D, Ge C, Rahaman MZ, Lin CH, Shi Y, Lin H, Hu H, Wu T. Recent progress with one-dimensional metal halide perovskites: from rational synthesis to optoelectronic applications. *NPG Asia Materials*. 2023 Feb 24;15(1):8.
- [5]. Wu G, Liang R, Zhang Z, Ge M, Xing G, Sun G. 2D hybrid halide perovskites: structure, properties, and applications in solar cells. *Small*. 2021 Oct;17(43):2103514.
- [6]. Zhang Z, Wang S, Liu X, Chen Y, Su C, Tang Z, Li Y, Xing G. Metal halide perovskite/2D material heterostructures: syntheses and applications. *Small Methods*. 2021 Apr;5(4):2000937.
- [7]. Zhang Z, Wang S, Liu X, Chen Y, Su C, Tang Z, Li Y, Xing G. Metal halide perovskite/2D material heterostructures: syntheses and applications. *Small Methods*. 2021 Apr;5(4):2000939.
- [8] Sun S, Lu M, Gao X, Shi Z, Bai X, Yu WW, Zhang Y. 0D perovskites: unique properties, synthesis, and their applications. *Advanced Science*. 2021 Dec;8(24):2102689..
- [9] Almutlaq J, Yin J, Mohammed OF, Bakr OM. The benefit and challenges of zero-dimensional perovskites. *The Journal of Physical Chemistry*

منابع

- Letters. 2018 Jun 28;9(14):4131-8.
- [10]. McDonald C, Ni C, Maguire P, Connor P, Irvine JT, Mariotti D, Srcek V. Nanostructured perovskite solar cells. *Nanomaterials*. 2019 Oct 18;9(10):1481.
- [11]. Rao MK, Selvakumar M, Mahesha MG, Paramasivam S, Prabhu NS, Veerappan G, Senthilkumar S, Kamath SD. Pyrrolidinium induced templated growth of 1D-3D halide perovskite heterostructure for solar cell applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2023 Jul 15;303:127668.
- [12]. Chen X, Zhou H, Wang H. 2D/3D halide perovskites for optoelectronic devices. *Frontiers in Chemistry*. 2021 Aug 19;9:715157.
- [13]. Surrente A, Baranowski M, Plochocka P. Perspective on the physics of two-dimensional perovskites in high magnetic field. *Applied Physics Letters*. 2021 Apr 26;118(17).
- [14]. Duan D, Ge C, Rahaman MZ, Lin CH, Shi Y, Lin H, Hu H, Wu T. Recent progress with one-dimensional metal halide perovskites: from rational synthesis to optoelectronic applications. *NPG Asia Materials*. 2023 Feb 24;15(1):8.
- [15]. Wu G, Liang R, Zhang Z, Ge M, Xing G, Sun G. 2D hybrid halide perovskites: structure, properties, and applications in solar cells. *Small*. 2021 Oct;17(43):2103514.
- [16]. Mirershadi S, Sattari F, Saridaragh MM. Effects of halogen replacement on the efficiency of luminescent solar concentrator based on methylammonium lead halide perovskite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020 Nov 1;186:365-72.
- [17]. Lin YP, Hu S, Xia B, Fan KQ, Gong LK, Kong JT, Huang XY, Xiao Z, Du KZ. Material design and optoelectronic properties of three-dimensional

- quadruple perovskite halides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021 Aug 23;10(17):5219-25.
- [18]. Long G, Sabatini R, Saidaminov MI, Lakhwani G, Rasmita A, Liu X, Sargent EH, Gao W. Chiral-perovskite optoelectronics. *Nature Reviews Materials*. 2020 Jun;5(6):423-39.
- [19]. Knight AJ, Patel JB, Snaith HJ, Johnston MB, Herz LM. Trap states, electric fields, and phase segregation in mixed-halide perovskite photovoltaic devices. *Advanced Energy Materials*. 2020 Mar;10(9):1903488.
- [20]. Selvakumar P. Methylammonium lead halide based perovskite solar cells.
- [21]. Hoefer SF, Trimmel G, Rath T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2017 May;148:795-826.
- [22]. Gong J, Hao M, Zhang Y, Liu M, Zhou Y. Layered 2D halide perovskites beyond the Ruddlesden–Popper phase: tailored interlayer chemistries for high-performance solar cells. *Angewandte Chemie*. 2022 Mar 1;134(10):e202112022.
- [23]. Irannejad N, Rezaei B, Ensafi AA. Self-healing 2D/3D perovskite for efficient and stable pin perovskite solar cells. *Chemosphere*. 2023 Jan 1;311:136893.
- [24]. Metcalf I, Sidhik S, Zhang H, Agrawal A, Persaud J, Hou J, Even J, Mohite AD. Synergy of 3D and 2D perovskites for durable, efficient solar cells and beyond. *Chemical Reviews*. 2023 Jul 10;123(15):9565-652.
- [25]. Mahmud MA, Duong T, Peng J, Wu Y, Shen H, Walter D, Nguyen HT, Mozaffari N, Tabi GD, Catchpole KR, Weber KJ. Origin of efficiency and stability enhancement in high-performing mixed dimensional 2D-3D perovskite solar cells: a review. *Advanced Functional Materials*. 2022 Jan;32(3):2009164.
- [26]. Zhang Q, Hao F, Li J, Zhou Y, Wei Y, Lin H. Perovskite solar cells: must lead be replaced—and can it be done?. *Science and Technology of advanced Materials*. 2018 Dec 31;19(1):425-42.
- [27]. Ahmed T, Salim T, Lam YM, Chia EE, Zhu JX. Optical properties of organometallic perovskite: An ab initio study using relativistic GW correction and Bethe-Salpeter equation. *Europhysics Letters*. 2019 Jan 12;108(6):67015. [28]. Tao SX, Cao X, Bobbert PA. Accurate and efficient band gap predictions of metal halide perovskites using the DFT-1/2 method: GW accuracy with DFT expense. *Scientific reports*. 2017 Oct 30;7(1):14386.
- [29]. Nelson CA, Monahan NR, Zhu XY. Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*. 2013;6(12):3508-19.
- [30]. Nelson CA, Monahan NR, Zhu XY. Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*. 2013;6(12):3508-19..
- [31]. Trifiletti V, Asker C, Tseberlidis G, Riva S, Zhao K, Tang W, Binetti S, Fenwick O. Quasi-zero dimensional halide perovskite derivatives: Synthesis, status, and opportunity. *Frontiers in Electronics*. 2021 Oct 11;2:758603.
- [32]. Han Y, Yue S, Cui BB. Low-dimensional metal halide perovskite crystal materials: structure strategies and luminescence applications. *Advanced Science*. 2021 Aug;8(15):2004805.
- [33]. Mao L, Stoumpos CC, Kanatzidis MG. Two-dimensional hybrid halide perovskites: principles and promises. *Journal of the American Chemical Society*. 2018 Nov 6;141(3):1171-90.
- [34]. Ostroverkhova O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. *Chemical reviews*. 2020 Nov 23;116(22):13279-412.
- [35]. Li Z, Yang M, Park JS, Wei SH, Berry JJ, Zhu K. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chemistry of Materials*. 2019 Jan 12;28(1):284-92.
- [36]. Dimesso L, Quintilla A, Kim YM, Lemmer U, Jaegermann W. Investigation of formamidinium and guanidinium lead tri-iodide powders as precursors for solar cells. *Materials Science and Engineering: B*. 2016 Feb 1;204:27-33.
- [37]. Zheng Z, Wang S, Hu Y, Rong Y, Mei A, Han H. Development of formamidinium lead iodide-based perovskite solar cells: efficiency and stability. *Chemical Science*. 2022;13(8):2167-83. [38]. Bhaumik S, Bruno A, Mhaisalkar S. Broadband emission from zero-dimensional Cs 4 PbI 6 perovskite nanocrystals. *RSC advances*. 2020;10(23):13431-6..
- [39]. Yunakova ON, Miloslavskii VK, Kovalenko EN. Exciton absorption spectrum of thin CsPbI 3 and Cs 4 PbI 6 films. *Optics and Spectroscopy*. 2012 Jan;112:91-6.
- [40]. Wu H, Lin Z, Song J, Zhang Y, Guo Y, Zhang W, Huang R. Boosting the Self-Trapped Exciton Emission in Cs4SnBr6 Zero-Dimensional Perovskite via Rapid Heat Treatment. *Nanomaterials*. 2023 Aug 6;13(15):2259.
- [41]. Duan D, Ge C, Rahaman MZ, Lin CH, Shi Y, Lin H, Hu H, Wu T. Recent progress with one-dimensional metal halide perovskites: from rational synthesis to optoelectronic applications. *NPG Asia Materials*. 2023 Feb 24;15(1):8.
- [42]. Hu M, Lyu J, Murrieta N, Fernández S, Michaels W, Zhou Q, Narayanan P, Congreve DN. 2D mixed halide perovskites for ultraviolet light-emitting diodes. *Device*. 2024 Nov 15;2(11). [43]. Hua Y, Zhou Y, Hong D, Wan S, Hu X, Xie D, Tian Y. Identification of the Band Gap Energy of Two-dimensional (OA) 2 (MA) n− 1Pb n I3 n+ 1 Perovskite with up to 10 Layers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2019 Oct 29;10(22):7025-30.
- [44]. Yadav A, Rahil M, Ahmad S. Facile and Effective Band Gap Engineering of 2D Ruddlesden–Popper Perovskites with Improved Structural and Optoelectronic Properties. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023 Feb 7;5(2):1024-34.
- [45]. Wang K, Subhani WS, Wang Y, Zuo X, Wang H, Duan L, Liu S. Metal cations in efficient perovskite solar cells: progress and perspective. *Advanced*

Materials. 2019 Dec;31(50):1902037. [46]. Nie R, Sumukam RR, Reddy SH, Banavoth M, Seok SI. Lead-free perovskite solar cells enabled by hetero-

valent substitutes. Energy & environmental science. 2020;13(8):2363-85.

آماده انتشار