

## مطالعه نظری ساختار و ویژگی‌های الکترونیکی روتیل تیتانیم دی اکسید برای بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی

پروین صالحی ابر<sup>۱\*</sup>، سید مجید هاشمیان زاده<sup>۲</sup> و سید وحید موسوی<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران  
۲- دانشیار شیمی فیزیک، آزمایشگاه شبیه‌سازی و تحقیقاتی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۲، بازنگری: مهر ۱۳۹۲، پذیرش: آبان ۱۳۹۲

**چکیده:** باتوجه به ماهیت فرایند فوتو ولتائیک در سلول‌های خورشیدی، مواد جاذب نور تنها سطح انرژی خاصی از فوتون را جذب می‌کنند. بنابراین، تنظیم شکاف انرژی نیم رساناها در سلول‌های خورشیدی حائز اهمیت است. در این مقاله ساختار و ویژگی‌های الکترونیکی نقطه‌ی کوانتومی تیتانیم دی اکسید به عنوان تابعی از اندازه برای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی با استفاده از روش آغازی بررسی شده است و از سوی دیگر ویژگی‌های ساختاری از جمله انرژی کل و ویژگی‌های الکترونیکی از جمله چگالی حالت‌ها و چگالی لومو و هومو مورد بررسی قرار گرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** سلول‌های خورشیدی، نقطه‌ی کوانتومی، باز ترکیب، شکاف انرژی، چگالی حالت‌ها

### مقدمه

به هرحال با وجود مزایای زیاد به‌کارگیری  $TiO_2$  در سلول‌های خورشیدی، اعم از ارزان قیمت بودن، غیرسمی بودن، قابلیت جذب بالا و پایداری نوری و شیمیایی در شرایط واکنش، عواملی وجود دارد که به‌کارگیری  $TiO_2$  را محدود می‌کنند که ناپایداری و شکاف انرژی غیر مستقیم فاز آناتاز  $TiO_2$  و سرعت بالای باز ترکیب الکترون و حفره‌های تولید شده در این نیم رسانا، سبب کاهش بازده واکنش فوتوولتائیک می‌شود. با توجه به ماهیت فرایند فوتوولتائیک مواد جاذب نور تنها سطح انرژی خاصی از فوتون را جذب می‌کنند بدین معنا که اگر فوتون، انرژی بیشتری از شکاف انرژی داشته باشد انرژی اضافی به جای تولید الکترون-حفره، تولید گرما می‌کند که این پدیده بازده کلی فرایند فوتوولتائیک

سلول‌های خورشیدی ایزاری برای تبدیل فوتون‌ها به الکتروسیته هستند این سلول‌ها نیازمند دو تابع، حامل‌های بار تولید کننده‌ی نور (الکترون و حفره) در یک ماده جاذب نور و جدایی حامل‌های بار و رسیدن آن به سطح رسانا برای انتقال الکتروسیته هستند که به این تبدیل‌ها اثر فوتوولتائیک گفته می‌شود. سلول‌های خورشیدی برپایه تیتانیم دی اکسید نسل جدید سلول‌های فوتوولتائیک هستند که با توجه به کم هزینه بودن و قابل دسترس بودن واکنشگرها و تجهیزات لازم برای ساخت، این نوع سلول‌ها می‌توانند به عنوان جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی پایه سیلیکونی مطرح شوند [۱].

1. Anatase

متناوب با استفاده از PW و DFT  
 Phonon: محاسبات ارتعاش‌های شبکه با استفاده از نظریه  
 تابعی چگالی اختلالی<sup>۶</sup>  
 XSPECTRA: محاسبه لبه جذب K طیف‌های پرتو ایکس  
 PostProc: ابزارهایی برای پس پردازش داده‌ها  
 TD-DFPT: محاسبات طیف با استفاده از نظریه تابعی چگالی  
 اختلالی وابسته به زمان  
 که در این پژوهش از کد pwscf آن استفاده شده است. که  
 محاسبات خود سازگار را بر اساس تابع موج تخت و نظریه تابع  
 چگالی انجام می‌دهد.

کدهای کمکی این نرم افزار شامل موارد زیر است:  
 Pwgui: رابط گرافیکی برای تولید داده‌های ورودی برای  
 pwscf  
 Xcrysden: برای دیدن ساختار بلوری و باز کردن داده‌های  
 خروجی و ورودی

gunplot/xmgrace: برای رسم داده‌های ریاضی در ۲ یا ۳ بعد  
 PlotPhonon: ابزار رسم طیف پراکندگی فونون  
 atomic: یک برنامه برای محاسبات اتمی و تولید شبه پتانسیل  
 QHA: ابزاری برای محاسبه چگالی حالت تصویر شده و انرژی  
 آزاد در تقریب شبه هارمونیک (در رابطه با فونون<sup>۷</sup> مورد استفاده  
 قرار گیرد). که در این مقاله از ۳ کد اول استفاده شده است.

برای رسم ساختارهای اولیه از نرم افزار گوس<sup>۸</sup> و ویو استفاده  
 شده است، بدین صورت که ابتدا فایل CIF<sup>۹</sup> [۷] روتایل را برای  
 ساخت توده در ابعاد ۷×۷×۷ گسترش داده، سپس برای مدل نقاط  
 کوانتومی یک قسمت به تقریب کروی بریده می‌شود. برای حفظ  
 استوکیومتری خوشه‌های مشتق شده، بعضی از اتم‌های Ti یا O  
 خارجی حذف شده و سپس اتم‌های O، Ti غیر اشباع با اتم‌های  
 H بی‌اثر<sup>۱۰</sup> می‌شود. که در نهایت نتیجه‌هایی از بی اثر کردن  
 پیوندهای غیر اشباع به دست می‌آید. سپس برای صرف نظر کردن  
 از فعل و انفعالات غیر فیزیکی یک لایه خلاء در یک شبکه

نیم رساناها را کاهش می‌دهد. روش‌های متفاوتی برای افزایش  
 بازده بررسی شده است که یکی از این روش‌ها برای غلبه بر این  
 محدودیت، تولید اکسایتون‌های چندگانه (MGE<sup>۱</sup>) یا حامل‌های  
 چند گانه (CM<sup>۲</sup>) هست [۲ و ۳].

کمترین میزان کارایی اکسایتون‌ها در توده نیم رساناها و تولید  
 اکسایتون‌های چند گانه با بازدهی بالا در نانو بلورهای بسیار ریز  
 نیم رساناهاست که این امر منجر به تولید سلول‌های خورشیدی  
 حساس شده با نقاط کوانتومی شد (QDs). با کوچک شدن  
 اندازه نانو ذرات نیم رسانا اثرات کوانتومی ظاهر می‌شود. در نقاط  
 کوانتومی نیز الکترون‌ها بازه‌ای از انرژی‌ها را دارند، اما به دلیل  
 اندازه بسیار کوچک این نانو ذرات، ترازهای انرژی در آن‌ها پیوسته  
 نیست و تشکیل این سطوح انرژی گسسته‌ی کوانتیزه مقیاس زمانی  
 بازترکیب را کاهش می‌دهد [۴]. کاستن یا افزودن تعدادی اتم به  
 نقاط کوانتومی، باعث تغییر در شکاف انرژی می‌شود که باز هم به  
 دلیل اندازه‌ی بسیار کوچک این نقاط است. اندازه‌ی شکاف انرژی  
 در نقاط کوانتومی همیشه بزرگ تر از حالت توده‌ی ماده است. این  
 خاصیت باعث ایجاد قابلیت تنظیم طول موج تابشی می‌شود، البته  
 طول موج این فوتون‌های تابشی به نوع ماده بستگی ندارد، بلکه  
 به اندازه ذرات بستگی دارد [۵].

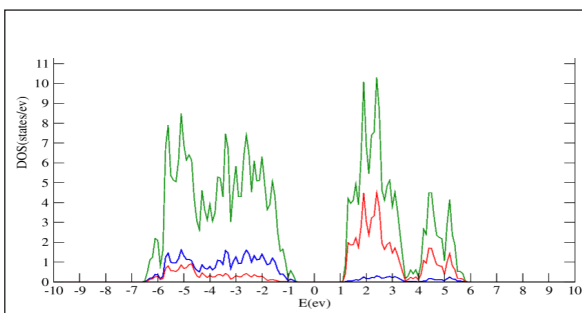
### شیوه‌های محاسباتی

در این پژوهش برای طراحی سامانه مورد نظر و انجام محاسبات  
 مکانیک کوانتومی از نرم افزار کوانتوم اسپرسو<sup>۳</sup> ۲-۳-۴ [۶]  
 استفاده شده است که یک مجموعه یک پارچه از کدهای کامپیوتری  
 برای محاسبات ساختار الکترونیکی و مدل سازی مواد در مقیاس نانو  
 بر اساس نظریه تابع چگالی، تابع موج تخت و شبه پتانسیل‌های  
 از نوع سخت و نرم است. بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو شامل  
 کدهای محاسباتی اصلی زیر است:

PWscf<sup>۴</sup>: محاسبات خودسازگار با استفاده از PW و DFT  
 CPmd<sup>۵</sup>: محاسبات دینامیک مولکولی برای سامانه‌های

1. Multiple excitation generation
2. Carrier multiplication
3. Quantum espresso (Open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization)
4. Plane-Wave Self-Consistent Field
5. Car-prarinello Molecular Dynamics
6. Density-Functional Perturbation Theory (DFPT)
7. Phonon
8. Gauss View
9. Crystallographic Information File
10. Terminate

در ساختار روتایل تیتانیم دی اکسید، هر اتم تیتانیم با ۶ اتم اکسیژن و هر اتم اکسیژن با ۳ اتم تیتانیم کنوردینه شده است. روتایل  $TiO_2$  دارای یک شکاف انرژی مستقیم در حدود  $1.1 eV$  است، که به علت خطاهای GGA کمتر از میزان تجربی آن ( $3 eV$ ) است. چگالی حالت‌های به‌دست آمده از محاسبات در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی جزئی چگالی حالت توده روتایل  $TiO_2$  نشان می‌دهد که: (۱) بخش پایین‌تر نوار ظرفیت از پیوندهایی تشکیل شده است که ناشی از کوپلاژ بین اوربیتال‌های  $O-2p$  و  $Ti-3d$  است. (۲) بالای نوار ظرفیت به طور عمده از اوربیتال‌های غیر پیوندی  $O-2p \pi$  تشکیل شده است. (۳) نوار رسانایی به طور عمده شامل اوربیتال‌های  $Ti-3d$  است. (۴) ته نوار رسانایی به طور عمده از اوربیتال‌های  $Ti-3d t_2g$  تشکیل شده است که به میزان کمی با یک‌دیگر کوپل شده اند. به طور کلی می‌توان گفت نوار ظرفیت به طور عمده ناشی از اوربیتال‌های  $2p$  اتم‌های اکسیژن و نوار رسانایی ناشی از اوربیتال‌های  $3d$  اتم‌های تیتانیم است.



شکل ۲ چگالی حالت کلی برای توده روتایل  $TiO_2$  (رنگ سبز) چگالی حالت‌های ناشی از اوربیتال‌های  $2p$  اتم‌های اکسیژن (رنگ آبی) چگالی حالت‌های ناشی از اوربیتال‌های  $3d$  اتم‌های تیتانیم (رنگ قرمز)

#### نقطه‌ی کوانتومی عریان $2 \times 2 \times 2$ اتمی $TiO_2$

این نقطه‌ی کوانتومی  $2 \times 2 \times 2$  اتمی شامل ۸ اتم تیتانیم و ۱۴ اتم اکسیژن است (شکل ۳) که دارای اندازه مؤثر  $7.65 \text{ \AA}$  است. که این اندازه از رابطه زیر به‌دست آمده است:

$$d = [3a^2c(2n_{Ti} + n_O)/4\pi]^{1/3}$$

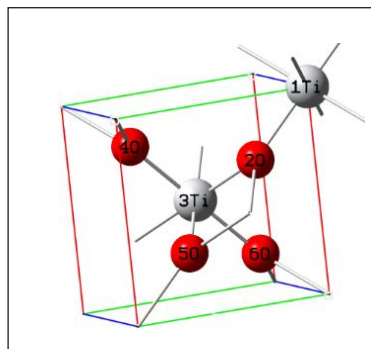
تتراگونالی به آن افزوده می‌شود [۲].

مطالعات نظریه تابع دانسیته<sup>۱</sup> با استفاده از کد PWscf در برنامه کوانتوم اسپرسو به اجرا درآمده است. برای این محاسبات از شبه پتانسیل فوق نرم<sup>۲</sup> پیشنهاد شده به‌وسیله واندربیلت<sup>۳</sup> استفاده شده و با PBE<sup>۴</sup> تابع ضریب همبستگی تبادل<sup>۵</sup> برای ۱۸ الکترون که شامل حالت والانس پوسته‌های  $2s$  و  $2p$  برای اکسیژن (۶ الکترون) و پوسته‌های  $3s$ ،  $3p$ ،  $3d$  و  $4s$  برای تیتانیم (۱۲ الکترون) است، تولید شده است. انرژی قطع  $35 \text{ Ry}$  برای توضیح دادن بخش  $\Psi$  تابع موج در امواج صفحه‌ای انتخاب شده است، درحالی‌که انرژی قطع برای بسط تابع چگالی بار، حداکثر تا  $40 \text{ Ry}$  گسترش یافته است. منطقه بریلوئن با  $2 \times 2 \times 3$  k-point برای توده و با  $4 \times 4 \times 5$  k-point برای ساختارهای کوانتومی به منظور اطمینان از همگرایی، نمونه برداری شده است. بعد از انجام محاسبات SCF، NSCF و DOS نتیجه‌های خروجی با نرم افزار ایکس-ام-گراس<sup>۶</sup> رسم می‌شود.

#### نتیجه‌ها و بحث‌ها

توده روتایل تیتانیم دی اکسید

فاز روتایل تیتانیم دی اکسید دارای شبکه چهاروجهی با عامل‌های ساختاری  $a = b = 4.593 \text{ \AA}$  و  $c = 2.958 \text{ \AA}$  است که شامل ۲ اتم تیتانیم و ۴ اتم اکسیژن در هر سلول واحد است که در شکل نشان داده شده است.



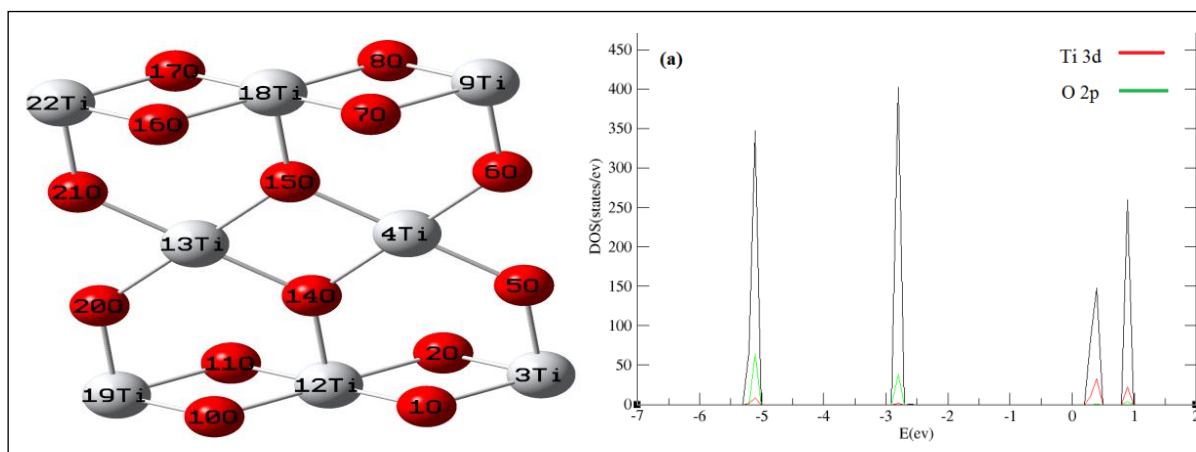
شکل ۱ شبکه چهاروجهی تیتانیم دی اکسید

- |                                    |                               |               |                                       |
|------------------------------------|-------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| 1. Density functional theory (DFT) | 2. Ultrasoft pseudopotentials | 3. Vanderbilt | 4. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof |
| 5. Exchange correlation functional | 6. Xmgrace                    | 7. Bare       | 8. Effective size                     |

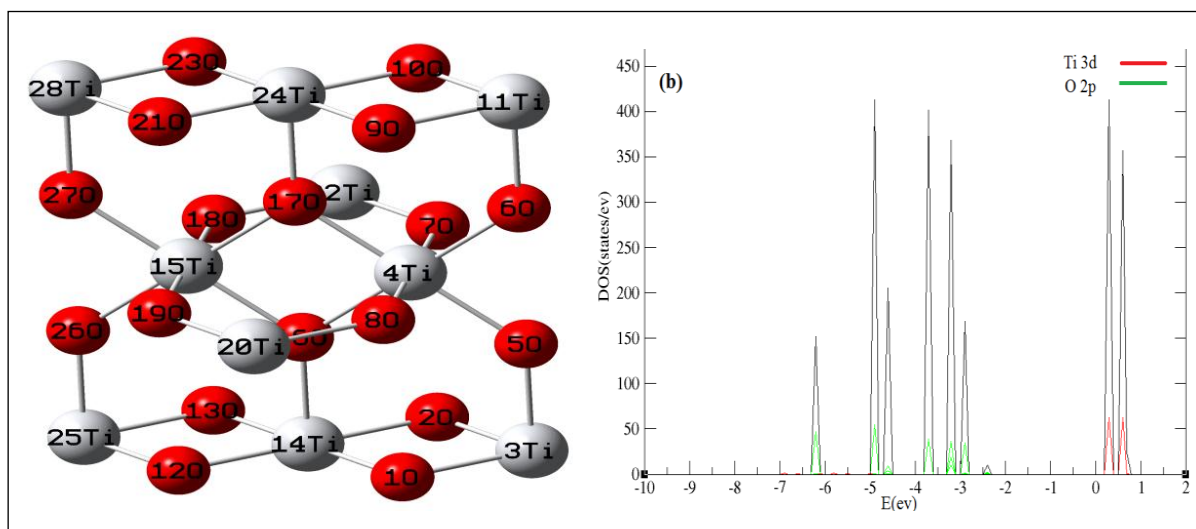
*TiO<sub>2</sub>* نقطه‌ی کوانتومی عریان ۲۸ اتمی

این نقطه‌ی کوانتومی ۲۸ اتمی دارای ۱۰ واحد تیتانیوم و ۱۸ واحد اکسیژن هست. اندازه مؤثر این نقطه‌ی کوانتومی با استفاده از معادله‌ی اخیر ۸٫۲۷۵ Å به‌دست آمده است. شکاف انرژی و انرژی کل این نقطه‌ی کوانتومی به ترتیب برابر با ۳٫۲۲ eV و ۱۷۴۵٫۰۲۲ Ry است. شکل و چگالی حالت‌های این نقطه‌ی کوانتومی در شکل ۴ نشان داده شده است.

که در آن  $n_0$  و  $n_{Ti}$  به ترتیب تعداد اتم‌های تیتانیوم و تعداد اتم‌های اکسیژن در نقطه‌ی کوانتومی است [۸]. شکاف انرژی و انرژی کل به‌دست آمده به ترتیب برابر ۳٫۲۴ eV و ۱۳۸۳٫۳۱۵ Ry است. تراز LUMO به طور عمده ناشی از اوربیتال‌های ۳d تیتانیوم و تراز HOMO به طور عمده ناشی از اوربیتال‌های ۲p اکسیژن است. چگالی حالت‌های به‌دست آمده از محاسبات در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ چگالی حالت نقطه‌ی کوانتومی عریان ۲۲ اتمی *TiO<sub>2</sub>*



شکل ۴ چگالی حالت نقطه‌ی کوانتومی عریان ۲۸ اتمی *TiO<sub>2</sub>*

1. Lowest unoccupied molecular orbital

2. Highest occupied molecular orbital

می‌شود. آن‌ها مقادیرهای انرژی دقیقی را می‌توانند اشغال کنند و فاصله‌های بین انرژی‌ها تابعی از اندازه ذره خواهد بود. محدودیت کوانتومی در وهله اول کنترل جذب نوری را از طریق اندازه ذره مقدر می‌سازد. بنابراین، نانوذرات توانایی تنظیم ویژگی‌های نوری سلول خورشیدی را مقدر می‌سازند. اما در کل نسبت به توده روتیل اندازه گاف انرژی در اثر کوانتومی شدن بیشتر شده است.

#### نقاط کوانتومی ترمینال شده

در این قسمت اثر ترمینال نقاط کوانتومی با اتم هیدروژن روی گاف انرژی و پایداری نقطه‌ی کوانتومی ۲۸ اتمی بررسی می‌شود. گاف انرژی و انرژی کل این نقطه‌ی کوانتومی به ترتیب برابر با ۴٫۷ eV و ۳۵۳۰٫۹۵۸ Ry- است. شکل و چگالی حالت‌های این نقطه‌ی کوانتومی در شکل ۵ نشان داده شده است: مشاهده می‌شود که ترمینال پیوندهای آویزان موجب افزایش گاف انرژی و پایداری ساختار می‌شود که با نتیجه‌های ارائه شده در مقالات هم‌خوانی دارد [۸ و ۱۲].

از این مقایسه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که ترمینال کردن و بی‌اثرسازی، حالت‌های سطحی از گاف انرژی را حذف و موجب افزایش گاف انرژی می‌شود.

#### نتیجه گیری

فعالیت فوتو ولتائیکی در نیم رساناها به‌طور عمده وابسته به ۳ فاکتور جذب نور، سرعت اکسایش- کاهش در سطح به‌وسیله الکترون‌ها و حفره‌ها و سرعت بازترکیب الکترون و حفره است که در سلول‌های خورشیدی بر پایه تیتانیم دی اکسید با استفاده از نقطه‌ی کوانتومی فاز روتیل به جای توده فاز آناتاز، پایداری فاز افزایش یافته و به دنبال آن با کوچک شدن اندازه در حدود کوانتومی نسبت سطح به حجم افزایش یافته و موجب افزایش بازده سلول‌های خورشیدی می‌شود زیرا که بسیاری از واکنش‌ها در سطح صورت می‌گیرد. افزون بر این با کوانتومی شدن ذره و افزایش گاف انرژی و تشکیل سطوح انرژی گسسته مقیاس زمانی فرایند بازترکیب کاهش می‌یابد.

مقایسه چگالی حالت توده و نقطه‌ی کوانتومی نشان می‌دهد که سامانه‌های نانو نسبت سطح به حجم بسیار زیادی را مهیا می‌کنند که آن‌ها را قادر می‌سازد فصل مشترک بسیار بزرگی در حجم بسیار کم ایجاد کنند. سطح بسیار زیادی نیز نانو ساختارهای کوانتومی مهیا می‌کنند. این مزیت یعنی افزایش نسبت سطح به حجم باعث افزایش سطح جذب نور می‌شود و به نوبه خود موجب افزایش کارایی می‌شود. هم‌چنین گاف انرژی نسبت به حالت توده افزایش یافته است این افزایش گاف انرژی در اثر کوچک شدن اندازه ذره از این امر ناشی می‌شود که اندازه‌ی ذره‌ی نیم رسانا با طول موج دوبروی حامل‌های بار در نیم رسانا قابل مقایسه می‌شود. بنابراین، بازه‌ی اندازه ذرات برای ظهور اثرات کوانتومی به جرم مؤثری برای ذره‌ی نیم رسانا کوانتومی نیاز دارد. با کاهش اندازه نقاط کوانتومی، گاف انرژی به این صورت شکل می‌گیرد:

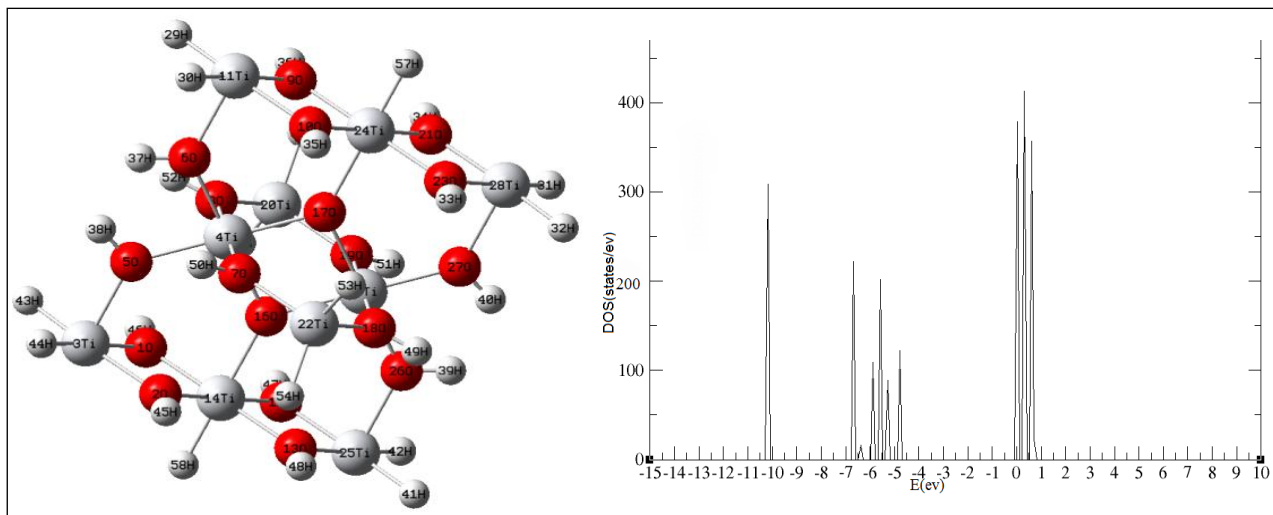
$$E_g(\text{dot}) = E_g(\text{bulk}) + \frac{7370}{d} \text{ eV} \quad (9)$$

گاف انرژی نقطه‌ی کوانتومی،  $E_g(\text{bulk})$  گاف انرژی توده و  $d$  قطر نقطه‌ی کوانتومی است. تفاوت شکاف انرژی بین نقاط کوانتومی و توده برابر  $\Delta E_g = \beta/d^\alpha$  است که  $\alpha$  و  $\beta$  در این جا به ترتیب برابر با ۷۳۷۰ و ۱٫۹۳ هست در حالی که برای نقاط کوانتومی III-V و II-VI مقدار  $\alpha$  بین ۱ و ۱٫۳ و برای نقطه‌های کوانتومی Si برابر ۱٫۶ است. [۹]

الکترون و حفره‌ی ایجاد شده در ذرات کوانتومی در چاه پتانسیلی با ابعاد هندسی کوچک محبوس شده‌اند و تحرک موجود در نیم رساناهای توده‌ای را، که باعث به وجود آمدن نوار رسانایی و ظرفیت می‌شوند، ندارند. در نتیجه یک سری حالت‌های الکترونی مجزرا به وجود می‌آوردند و گاف انرژی مؤثر نیم رساناها را افزایش می‌دهد [۱۰ و ۱۱].

پس افزون بر جذب نور، در جدایش الکترون- حفره نیز تأثیر بسزایی دارند. چنین اثراتی، رنگ مواد را به علت تغییر بیشینه جذب نوری و ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری تغییر می‌دهد.

هم‌چنین مشاهده می‌شود که با بزرگ‌تر شدن اندازه نقاط کوانتومی شکاف انرژی کوچک‌تر می‌شود. استفاده از نانو ساختارها به ما این امکان را می‌دهد تا ویژگی‌های نوری آن‌ها را با کمک اندازه کنترل کرد. زمانی که الکترون حفره در یک نانوذره محدود



شکل ۵ چگالی حالت نقطه‌ای کوانتومی ترمینال شده ۲۸ اتمی

## مراجع

- [1] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; Chem. Rev., 110, 6595–6663, 2010.
- [2] Schaller, R.; et al; Nano Lett., 6(3), 424-429, 2006,.
- [3] Xin, X.; “Dye- and quantum dot-sensitized solar cells based on nanostructured wide-bandgap semiconductors via an integrated experimental and modeling study”, Doctor Dissertation, Dep of Materials Science and Engineering, Iowa State University, 2012.
- [4] Nozik, A.J.; Inorganic Chemistry, 44(20), 6893, 2005.
- [5] Peng, H.; Li, J.; J. Phys. Chem. C., 112, 20241–20245, 2008.
- [6] <http://www.quantum-espresso.org>
- [7] <http://rruff.geo.edu.arizona.edu/AMS/result.php?result=rutile>
- [8] Peng, H.; Li, J.; Li, S.; Bai-Xia, J.; J. Phys. Chem. C., 112, 13964–13969, 2008.
- [9] Li, J.; Wang, L.W.; Phys. ReV. B., 72, 125325, 2005.
- [10] Dilli, Z.; ENEE 313, Spr. 09, 2009.
- [11] Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics 8Th Ed, Wiley, 2005.
- [12] Sahoo a, S.K.; Pal a, S.; Sarkar, P.; Majumder, C.; Chemical Physics Letters, 516, 68–71, 2011.