

07

## Особенности моделирования эффективности фотопреобразования солнечных элементов на основе перовскитов

© А.В. Саченко<sup>1</sup>, В.П. Костылев<sup>1</sup>, А.В. Бобыль<sup>2</sup>, В.М. Власюк<sup>1</sup>,  
И.О. Соколовский<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>2,3</sup>, М.А. Евстигнеев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Department of Physics and Physical Oceanography, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NL, Canada

E-mail: sach@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 7 марта 2017 г.

Развит теоретический подход к моделированию эффективности фотопреобразования в  $p-i-n$ -структурах на основе перовскитов. Проведено сравнение теории с экспериментом. В результате анализа экспериментальных результатов показано, что в солнечных элементах на основе перовскитов реализуется самопроизвольное текстурирование, обеспечивающее эффективное поглощение света, что существенно увеличивает эффективность фотопреобразования. Установлено, что расчетная зависимость эффективности  $\eta(d)$  от толщины  $i$ -слоя имеет максимум, лежащий в области  $0.3-0.9 \mu\text{m}$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44823.16764

Хотя в настоящее время достигнуты значения эффективности фотопреобразования в солнечных элементах (СЭ) на основе перовскитов порядка 20% [1,2], однако работы, посвященные теоретическому моделированию параметров для реальных СЭ, отсутствуют. Это не позволяет, в частности, целенаправленно проводить оптимизацию характеристик перовскитных СЭ. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы восполнить существующий пробел.

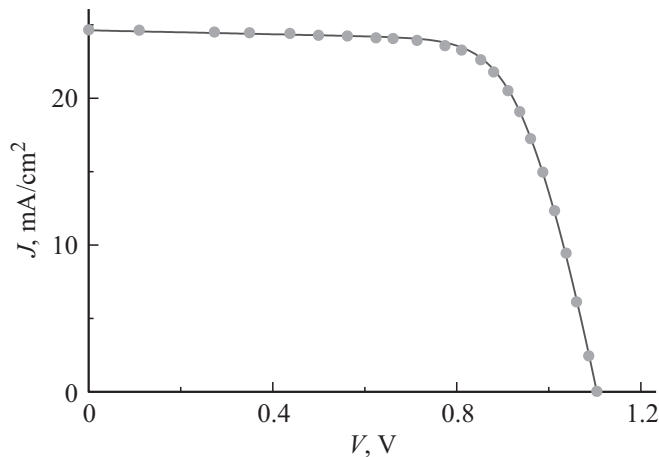
Развитая теория справедлива для  $p-i-n$ -структур при выполнении следующих критериев: 1) длина диффузии  $L_d$  существенно превышает толщину  $i$ -области  $d$ ; 2) избыточная концентрация электронно-дырочных пар  $\Delta n$ , возникающих в результате освещения, существенно превосходит равновесную концентрацию носителей заряда в  $i$ -области. При выполнении указанных критериев для моделирования эффективности фотопреобразования перовскитных СЭ можно использовать подход, развитый нами для моделирования характеристик гетеропереходных НІТ-элементов, апробированный в работах [3–5]. Его особенностью является учет вклада тыльной поверхности СЭ, граничащей с изотипным  $n-n^+$ -переходом, как в ВАХ, так и в напряжение разомкнутой цепи  $V_{OC}$ . В работах [3–5] было показано, что при выполнении двух критериев световая ВАХ СЭ описывается выражением

$$I_L(V) = I_{SC} - qA_{SC} \left( \frac{d}{\tau_{SHR}} + dA\Delta n \right) n_i(E_g) \times \exp \left( \frac{q(V - I_L R_s)}{2kT} \right) + \frac{V - I_L R_s}{R_{sh}}, \quad (1)$$

где  $I_{SC}$  — ток короткого замыкания,  $q$  — элементарный заряд,  $A_{SC}$  — площадь СЭ,  $\tau_{SHR}$  — время жизни Шокли–Рида–Холла,  $A$  — параметр излучательной рекомбинации,  $n_i(E_g) = \sqrt{N_c N_v} \exp(-\frac{E_g}{2kT})$  — концентрация собственных носителей заряда,  $N_c$  и  $N_v$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны перовскита,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $V$  — приложенное напряжение,  $R_s$  — последовательное сопротивление,  $R_{sh}$  — шунтирующее сопротивление.

Как видно из (1), фактор идеальности в рассматриваемом случае равен 2, что связано с вкладом в ВАХ тыльной поверхности, а не с механизмом рекомбинации в области пространственного заряда.

Из (1) видно, что выражение для напряжения разомкнутой цепи  $V_{OC}$  получается приравниванием протекающего тока нулю. Умножая ток на приложенное напряжение, получаем возможность из условия  $d(I_L V)/dV = 0$  определить значение фотонапряжения в точке максимальной отбираемой мощности  $V_m$ , а подставляя получившееся значение в (1), находим величину фототока в точке максимальной отбираемой мощности  $I_m$ . Эффективность фотопреобразования в усло-



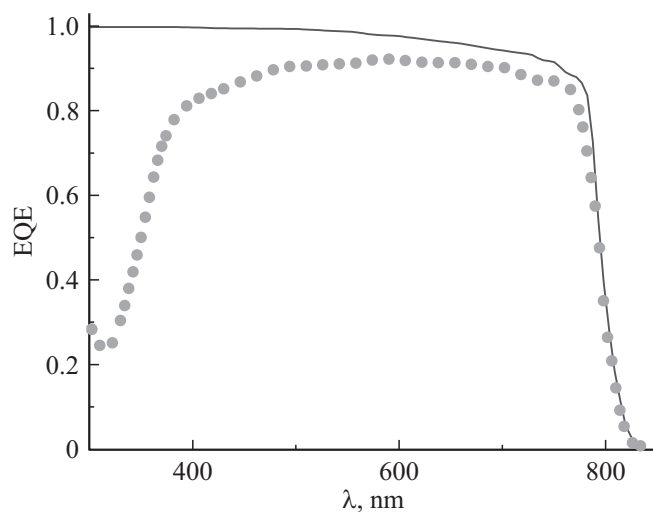
**Рис. 1.** Световая ВАХ для СЭ на основе FAPbI<sub>3</sub>, взятая из работы [1]. Точки — эксперимент, линия — теория.

виях AM1.5 находится по формуле  $\eta = \frac{J_m V_m}{0.1}$ , а фактор заполнения ВАХ — по формуле  $FF = \frac{J_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$ .

Перейдем далее к сопоставлению развитой теории с экспериментом. Для этого используем экспериментальные результаты, полученные в работе [1] для СЭ с  $p-i-n$ -структурой на основе перовскита FAPbI<sub>3</sub>. На рис. 1 приведена экспериментальная световая ВАХ для зависимости  $J_L(V)$ , где  $J_L$  — плотность фототока. Сравним экспериментальную ВАХ с теоретической. Введем обозначение  $J_0 = qn_i(E_g)(d/\tau_{SRH} + S)$ . Сопоставление (1) с экспериментальной ВАХ, приведенной на рис. 1, дает их полное совпадение при  $J_0 = 1.15 \cdot 10^{-8}$  мА/см<sup>2</sup>,  $R_s = 4.5 \Omega$ ,  $R_{sh} = 1.5 \cdot 10^3 \Omega$ . Используем далее значения для времени жизни Шокли–Рида–Холла и параметра излучательной рекомбинации, приведенные в работе [6] для перовскита CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, а величину  $d$  ( $0.56 \mu\text{m}$ ) возьмем из работы [1]. Перечисленные параметры приведены в таблице. Подставив эти значения в выражение для  $J_0$ , получаем, что величина  $J_0 = 1.15 \cdot 10^{-8}$  мА/см<sup>2</sup> достигается при  $n_i \approx 2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Согласно [1], значение  $E_g$  для FAPbI<sub>3</sub> равно 1.55 eV. Если положить  $\sqrt{N_c N_v} \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , то полу-

Экспериментальные и теоретические параметры солнечных элементов на основе перовскитов (толщина  $i$ -области  $d$  равна  $0.56 \mu\text{m}$ )

Случай	$\tau_{SRH}, \text{s}$	$A, \text{cm}^3/\text{s}$	$S, \text{cm/s}$	$R_s, \Omega$	$R_{sh}, \Omega$	$J_{SC}, \text{mA/cm}^2$	$V_{oc}, \text{V}$	$\eta, \%$	$FF, \%$
Real	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-11}$	15	4.5	$1.5 \cdot 10^3$	24.7	1.104(1.104)	19.7(19.7)	72.3(72.4)
Limit	$\infty$	$9 \cdot 10^{-11}$	0	0	$\infty$	26.2	1.22	29.2	90.8



**Рис. 2.** Внешний квантовый выход фототока для СЭ на основе FAPbI<sub>3</sub> (точки). Теоретическая кривая — расчетное значение внутреннего квантового выхода фототока, полученное по формуле (3).

чаем требуемую величину  $n_i$ . Скорость поверхностной рекомбинации при этом равна 15 см/с. Таким образом, развитая теория согласуется с экспериментом. Главное, что фактор идеальности ВАХ в данном случае точно равен 2.

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость внешнего квантового выхода фототока  $q_E(\lambda)$ , полученная в работе [1]. При знании  $q_E(\lambda)$  ток короткого замыкания определяется как

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} I_{AM1.5}(\lambda) q_E(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

где  $\lambda_0$  — коротковолновый край поглощения,  $\lambda_m = 1240/E_g$  — красная граница фотоэффекта,  $I_{AM1.5}(\lambda)$  — спектральная плотность потока фотонов при реализации условий AM1.5.

В предельном случае, когда потери фототока из-за отражения света, поглощения света в слоях, предшествующих перовскиту, наличия

контактной сетки (или полупрозрачного металлического электрода) отсутствуют, для текстурированных структур внутренний квантовый выход фототока  $q_I(\lambda)$  определяется следующим выражением работы [7]:

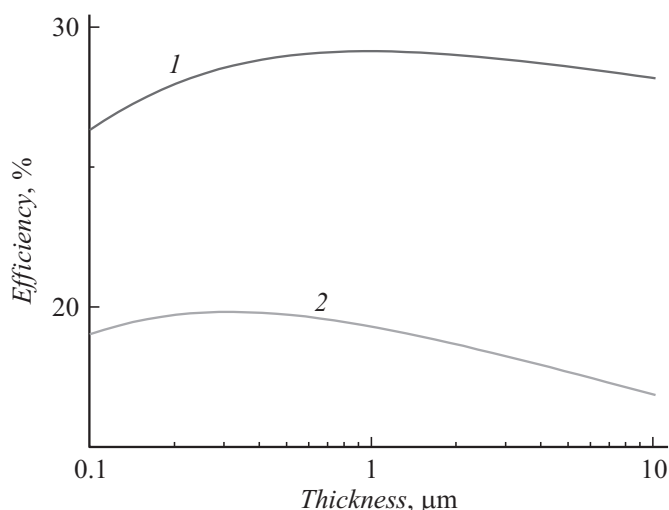
$$q_I(\lambda) = \left( 1 + \frac{1}{4\alpha d n_r^2} \right)^{-1}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения света, а  $n_r$  — коэффициент преломления перовскита. Подставив (3) в (2), можно определить предельный ток короткого замыкания.

Взяв коэффициент поглощения света для  $\text{FAPbI}_3$  из работы [8], а коэффициент преломления  $n_r$  из работы [9], можно рассчитать величину  $q_I(\lambda)$ . Ее расчетное значение приведено на рис. 2. Как видно из рисунка, в области края поглощения зависимость хорошо описывает и экспериментальную зависимость  $q_I(\lambda)$ . Отсюда можно сделать вывод, что в данном случае из-за неплоского расположения зерен, из которых состоят перовскиты, реализуется естественное текстурирование, приводящее к многократному поглощению света перовскитами. Этот вывод подкрепляется значениями  $q_E(\lambda)$  в области длин волн порядка 600 нм, составляющими 92%. Если бы исследованные СЭ представляли собой плоскопараллельные структуры, то величина коэффициента отражения света, рассчитанная по формуле Френеля  $(n_r - 1)^2 / (n_r + 1)^2$ , при  $n_r = 2.06$  должна составлять около 12%, соответственно значение  $q_E(\lambda)$  не должно превышать 88%, что меньше наблюдаемой величины.

В таблице приведен набор параметров, использованных при сравнении теории с экспериментом, а также набор характеристик, определенных в рамках предложенной теории. Во второй строке приведены характеристики реального СЭ, причем сначала идут экспериментальные значения характеристик, а в скобках — значения, рассчитанные теоретически. Третья строка описывает предельно достижимые характеристики, которые получаются в отсутствие всех потерь и в отсутствие рекомбинации Шокли–Рида–Холла. Как видно из таблицы, согласие между экспериментом и теорией весьма хорошее.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости эффективности фотопреобразования от толщины  $i$ -области. Кривая 1 относится к случаю СЭ с предельно возможными параметрами, а кривая 2 — к реальному СЭ. В обоих случаях при расчете эффективности была использована формула для внутреннего квантового выхода фототока (3),



**Рис. 3.** Расчетные зависимости эффективности фотопреобразования от толщины  $i$ -области: 1 — предельный случай, 2 — реальный случай.

справедливая для текстурированной структуры. Как видно из рисунка, расчетные зависимости представляют собой кривые с максимумом. Наличие максимума связано с тем, что фототок с ростом толщины возрастает, выходя на насыщение, в то время как фотонапряжение с ростом толщины уменьшается вследствие роста скорости объемной рекомбинации. Предельные значения  $\eta$  в максимуме составляют около 29%. И в том, и в другом случае имеет место широкий максимум, а величина  $d_{\max}$  равна  $0.9 \mu\text{m}$  для предельного случая и  $0.33 \mu\text{m}$  для реального случая. Экспериментально используемые значения толщины поглощающего слоя перовскитов лежат в пределах  $0.34\text{--}0.6 \mu\text{m}$ .

Поскольку в перовскитах помимо электронно-дырочных пар при освещении существуют экситоны, а их энергия связи  $E_x$ , согласно [6,10,11], лежит в диапазоне энергий  $25\text{--}50 \text{meV}$ , обсудим в заключение их влияние на эффективность фотопреобразования. Согласно [11], наличие экситонов способствует росту  $n_i$ , и это, как показывают оценки, приведет к небольшому (порядка двух-трех процентов) уменьшению  $V_{OC}$ . Возможно небольшое ( $\leq 1\%$ ) уменьшение тока короткого

замыкания, происходящее из-за связывания части генерированных светом электронно-дырочных пар в экситоны. В целом же отрицательное влияние экситонов невелико.

Перейдем далее к выводам. Как показал анализ световой ВАХ, приведенной в работе [1], фактор идеальности для нее равен 2. Такое же значение фактора идеальности предсказывает при  $\Delta n \gg n_0$  развитая теория, учитывающая вклад тыльной поверхности. Отметим, что данный критерий хорошо выполняется. Так, согласно работе [12], величина  $n_0$  в  $\text{FAPbI}_3 \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , в то время как значение  $\Delta n$ , согласно расчетам,  $\geq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

На основании анализа экспериментальных зависимостей для внешнего квантового выхода СЭ на основе  $\text{FAPbI}_3$  сделан важный вывод о реализации естественного текстурирования, приводящего к многократному поглощению света и к существенному увеличению эффективности фотопреобразования. Установлено, что расчетная зависимость  $\eta(d)$  от толщины  $i$ -слоя имеет максимум, лежащий в области  $0.3\text{--}0.9 \mu\text{m}$ . Его реализация связана с конкуренцией между толщинными зависимостями тока короткого замыкания и напряжения разомкнутой цепи.

Показано, что с учетом параметров, приведенных в таблице, экспериментальные ВАХ хорошо согласуются с расчетными. Наконец, установлено, что в СЭ на основе перовскитов, даже в отсутствие пассивации границ раздела  $i$ -области, реализуются сравнительно небольшие значения скоростей поверхностной рекомбинации.

## Список литературы

- [1] You J., Hong Z., Yang M. et al. // *ASC Nano*. 2014. V. 8 (2). P. 1674. Chen Q., Zhou H., Hong Z. et al. // *J. Chem. Soc. A*. 2014. V. 136. P. 622.
- [2] Green M.A., Emery K., Hishikava Y. et al. // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2014. V. 22. P. 701.
- [3] Саченко А.В., Шкреттий А.И., Коркишко Р.М. и др. // *ФТП*. 2015. Т. 49. С. 271.
- [4] Саченко А.В., Крюченко Ю.В., Костылев В.П. и др. // *ФТП*. 2016. Т. 50. С. 259.
- [5] Саченко А.В., Костылев В.П., Соколовский И.О. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43. В. 3. С. 29.
- [6] Wehrenfenning C., Eperon G.E., Jonston M.B. et al. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 1384.



- [7] *Tiedje T., Yablonovitch E., Cody G.D., Brooks B.G.* // IEEE Trans. Electron Devices. 1984. V. 31. P. 711.
- [8] *Kato M., Fujiseki T., Miyadera T.* et al. // arXiv:1605.05124. 2016.
- [9] *Ndione P.F., Li Zh., Zhu K.* et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 7775.
- [10] *Almansouri I., Ho-Baillie A., Green M.* // Jap. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. P. 08KD04.
- [11] *Chen Y., Li H.T., Wu X.* et al. // Nature Com. 1 Aug. 2016.
- [12] *Han Q., Bae S.-H., Sun P.* et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 2253.