

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА ОКСИД МЕТАЛЛА-МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОВСКИТ

Овсянников А.А.

Овсянников Андрей Александрович - студент магистратуры,
кафедра конструирования электронных средств,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Южный федеральный университет, г. Таганрог

Аннотация: согласно теории, перовскитовые материалы обладают хорошими электрическими свойствами, однако они до сих пор не изучены в полной мере, в частности неизвестно, каким образом эти свойства влияют на поглощение света и перенос зарядов в солнечных элементах. Для определения этого необходимы численные расчеты. С помощью численной модели, представленной ниже, мы можем проанализировать, как основные электрические параметры непосредственно и количественно влияют на солнечные элементы.

Ключевые слова: перовскит, солнечный элемент, генерация, рекомбинация.

Физика полупроводника в PSC

В PSC носителями заряда являются электроны и дырки. Каждый тип вносит диффузионную и дрейфовую составляющую в выходной ток. Для переноса дырок, если плотностью дырок является p , то индуцированный ток дырок имеет вид:

$$J_p = J_{diffusion} + J_{drift} = -eD_p \frac{\partial p}{\partial x} + e\mu_p F \quad (1)$$

где e – элементарный заряд, F – напряженность электрического поля ($V/m = N/Cm$), D_p – коэффициент диффузии дырок и μ_p – подвижность дырок. В этой работе мы рассчитывали подвижности через коэффициенты диффузии, используя соотношение Эйнштейна ($\mu = \frac{eD}{kT}$). Для переноса электронов мы имеем:

$$J_n = eD_n \frac{\partial n}{\partial x} + e\mu_n F \quad (2)$$

где n – плотность электронов и D_n – коэффициент диффузии электронов. В нашей работе D_n и D_p составляли $0,017 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ и $0,011 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ и были получены экспериментально. Для расчета зависимости от подвижности, D_n и D_p устанавливались в определенный момент выше, чем $0,017 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ и $0,011 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Сохранение носителей заряда приводит к уравнению непрерывности:

$$e \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial J_n}{\partial x} + eG - eR \quad (3)$$

Для стационарного состояния плотность заряда является постоянной: $\partial n/\partial t=0$. Таким образом, мы имеем:

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} = -eG + eR \quad (4)$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = eG - eR \quad (5)$$

где G и R – скорость генерации и скорость рекомбинации, соответственно. Напряженность электрического поля определялась с помощью уравнения Пуассона ($F = \frac{\partial V}{\partial x}$, V – разность потенциалов):

$$\frac{\partial F}{\partial x} = e \frac{p-n}{\epsilon\epsilon_0} \quad (6)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Обычно, мы имеем пять уравнений: уравнение (1), (2), (4), (5) и (6). Эти пять уравнений используются для определения пяти параметров: n , p , J_p , J_n и F . Так как все эти дифференциальные уравнения первого порядка, то необходимо пять граничных условий. В анод при $x = 0$ (поверхность слоя TiO_2) способны проходить только электроны, поэтому $J_p|_{x=0} = 0$. Аналогично, мы имеем $J_n|_{x=0} = 0$ для катода. Таким образом, граничные условия для тока имеют вид:

$$\begin{aligned} J_n|_{x=d} &= 0 \\ J_p|_{x=d} &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Другими граничными условиями являются напряженности электрического поля на двух границах и приложенное напряжение между двумя границами.

$$\begin{aligned} F_{x=0} &= F_0 \\ F_{x=d} &= F_d \end{aligned} \quad (8)$$

Встроенное электрическое поле (контактная разность потенциалов V_0) уменьшает общее электрическое поле внутри самого диэлектрика, когда диэлектрический материал находится во внешнем поле. Экранирующее поле создается емкостными зарядами, такими как заряженными дефектами и зарядами в ловушках. Конкретное граничное поле определить довольно сложно из-за наличия слоев TiO_2 и Spiro-OMeTAD и поверхностных состояний. Существуют два крайних случая. Одним крайним случаем является то, что встроенное и экранирующее поля являются достаточно сильными, $F_0=F_d=0$ Другим крайним случаем является отсутствие встроенного и экранирующего полей, $F_0=F_d=V/d$, если поле в перовските является равномерно распределенным. Для реального солнечного элемента граничные поля должны быть между нулем и V/d . В данной работе граничными условиями для поля являются $F_0=F_d=V/d$.

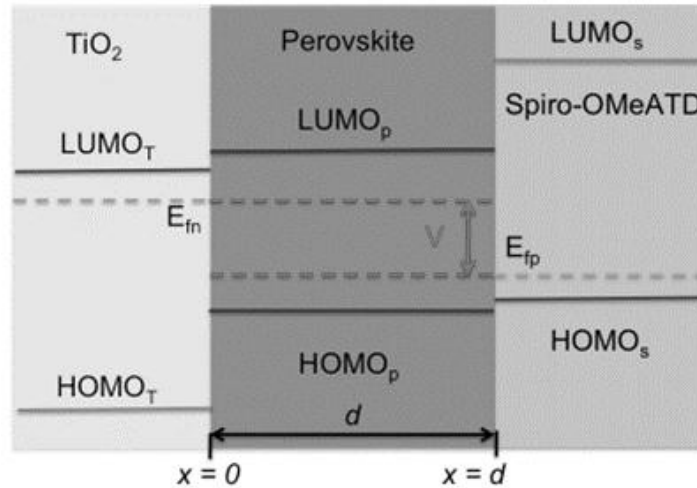


Рис. 1. Энергетические уровни солнечного элемента $\text{TiO}_2 / \text{MAPbI}_3 / \text{Spiro-OMeTAD}$. Выходное напряжение солнечного элемента является разностью потенциалов между квазиуровнем Ферми для электронов при $x = 0$ и квазиуровнем Ферми для дырок при $x = d$. $V = E_{fn}|_{x=0} - E_{fp}|_{x=d}$ Квазиуровень Ферми для электронов в слое TiO_2 является таким же, что и в перовскитовом слое. Квазиуровень Ферми для дырок в слое Spiro-OMeTAD является таким же, что и в перовскитовом слое.

Выходное напряжение PSC является разностью потенциалов между квазиуровнем Ферми для электронов при $x = 0$ и квазиуровнем Ферми для дырок при $x = d$. $V = E_{fn}|_{x=0} - E_{fp}|_{x=d}$ (рисунок 1), при этом уровни Ферми соответствуют: $n|_{x=0} = N_c e^{\frac{E_c - E_{fn}}{-kT}}$ и $p|_{x=d} = N_v e^{\frac{E_v - E_{fp}}{-kT}}$, где N_c и N_v являются эффективными плотностями состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно [9,45]. Следовательно, приложенное напряжение может быть определено следующим образом:

$$V = E_{fn} - E_{fp} = E_c + kT \ln \left(\frac{n|_{x=0}}{N_c} \right) - \left(E_v - kT \ln \left(\frac{p|_{x=d}}{N_v} \right) \right) = E_{bgap} + kT \ln \left(\frac{n|_{x=0}}{N_c} \right) + kT \ln \left(\frac{p|_{x=d}}{N_v} \right) \quad (9)$$

Для собственного полупроводника уровень Ферми расположен в центре между зонами проводимости и валентной (середина запрещенной зоны). Для сохранения нейтральности полупроводника необходимо, чтобы $N_c = N_v$. В нашем моделировании $N_c = N_v = 3,97 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, которая рассчитывалась с помощью теории функционала плотности (DFT) [2, 54]. Таким образом, приложенное напряжение реализуется, как плотность заряда на двух границах:

$$n|_{x=0} p|_{x=d} = N_c N_v e^{\frac{E_{bgap} - V}{-kT}} \quad (10)$$

Данное граничное условие является двойным. Для разделения введем новую функцию $n^0(x) = n|_{x=0}$, которая является плотностью электронов при $x = 0$. Это константа. Тогда граничное условие имеет вид:

$$p|_{x=d} = \frac{N_c N_v}{n^0|_{x=d}} e^{\frac{E_{bgap} - V}{-kT}} \quad (11)$$

С помощью данных пяти уравнений и пять граничных условий находится решение.

Таблица 1. Параметры, используемые при моделировании солнечных элементов

Symbol	Meaning	Value	Symb ol	Meaning	Value
d	Perovskite thickness	350nm	T	Temperature	300K
N_c, N_v	Density of States	$3,97 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3,22}$	L_i	Light intensity	1.5 AM
α	Absorption coefficient	$5,7 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1,8}$	IPCE	IPCE	100%
D_n	Electron diffusion coefficient	$0,017 \cdot 10^2 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	F_0, F_d	Boundary Field	v/d
D_p	Hole diffusion coefficient	$0,011 \cdot 10^2 \text{s}^{-1,9}$	E_{bgap}	Bang gap	$1,55 \text{eV}^6$
r	Recombination coefficient	$1,03 \cdot 10^9 \text{s}^{-1,9}$	τ	Lifetim	736 ns ⁶
τ_{intf}	Lifetime	6 ns			

* Для прямой рекомбинации. Коэффициент рекомбинации (r) оценивается путем подгонки к эксперименту (Interface lifetime 1 ns, 6 ns).

В работе моделируются наилучшие характеристики солнечного элемента из работы [6,49] с этими двумя механизмами рекомбинации. Первая модель включает механизм Шокли-Рида-Холла. Время жизни использовалось 736 нс [7,38]. Вторая модель включает прямую рекомбинацию в солнечном элементе $R=rnp$. Параметры, которые использовали, приведены в таблице (1). Большинство параметров получены экспериментально Zhou [6,45]. Коэффициент диффузии взят из эксперимента Stranks [8, 78].

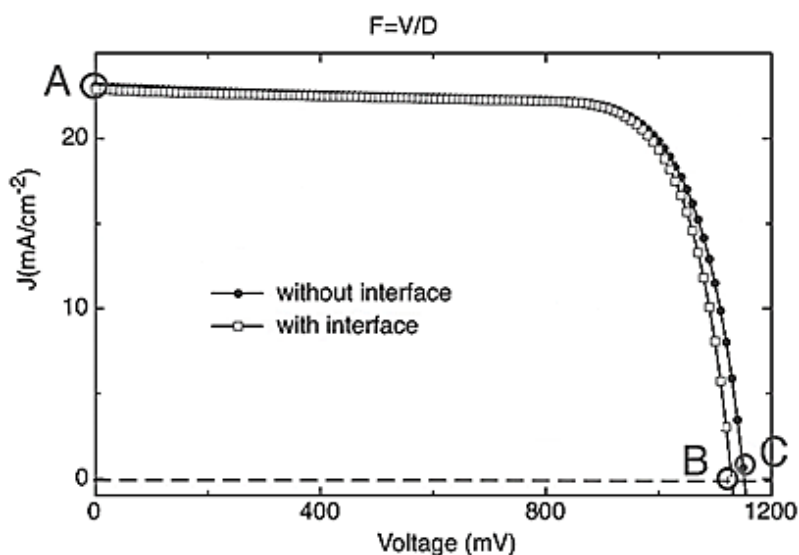


Рис. 2. I-V характеристика, полученная при моделировании с граничными полями $F(x=0) = F(x=d) = V/d$.

Другие параметры приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных параметров и различных моделей

Source	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA)	PCEs (%)	FF
Direct recombination	1054	23.28	19.61	0.7989
SRH model without interface	1153	22.93	20.12	0.7615
SRH model with interface	1130	22.90	20.03	0.7743
Experiment	1130	22.75	19.30	0.7507

Список литературы

1. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T.J. Am. Chem. Soc. 2009. 131.
2. Docampo P., Ball J.M., Darwich M., Eperon G.E., Snaith H.J. Nat. commun., 2013. 4. 2761.
3. Hodes G. Science, 2013. 342. 317-8.

4. *Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J.* Science, 2012. 338. 643.
5. *Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J.* Nature, 2013. 501. 395-8.
6. *Zhou H., Chen Q., Li G., Luo S., Song T.-b., Duan H.-S., Hong Z., You J., Liu Y., Yang Y.* Science, 2014. 345. 542-546.
7. *Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S.S., Lam Y.M., Gratzel M., Mhaisalkar S., Sum, T.C., Gratzel M.,* Science, 2013. 342. 344-347
8. *Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith H.J.* Science, 2013. 342. 341-4.
9. *Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Gratzel M.* Nature, 2013. 499. 316-9.
10. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/151/1/012033/> (дата обращения: 28.05.2017).