

Физико-топологическое моделирование солнечных элементов на основе перовскитов

А.В. Саенко, С.П. Малюков, А.В. Палий, Л.В. Тюрина, А.А. Капинос

*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
Южного федерального университета*

Аннотация: Статья посвящена проблеме теоретического исследования и разработки солнечных элементов на основе перовскитов для оптимизации их конструкции и увеличения коэффициента полезного действия. В работе представлено численное моделирование переноса и накопления носителей заряда в планарной р-і-п гетероструктуре солнечного элемента. В основу моделирования положена стационарная физико-топологическая модель, базирующаяся на диффузионно-дрейфовой системе уравнений полупроводника. Получены коэффициенты полезного действия солнечных элементов при различной толщине пленки перовскита. Установлено, что максимальный коэффициент полезного действия оптимизированной конструкции солнечного элемента составляет порядка 27 % при толщине пленки перовскита 500-700 нм и концентрации дефектов в ней порядка 10^{12} см^{-3} .

Ключевые слова: численное моделирование, солнечный элемент, перовскит, толщина пленки, концентрация дефектов, вольт-амперная характеристика.

Введение

В настоящее время активно растет количество теоретических работ [1-4] в области моделирования перовскитовых солнечных элементов, которые сводятся к поиску фундаментальных основ описания их фотоэлектрических характеристик с помощью использования в основном различных стандартных программ для моделирования полупроводниковых устройств, таких как AMPS-1D, SCAPS, COMSOL. Данные программы не позволяют в полной мере описать механизмы работы и исследовать процессы поглощения солнечного излучения и переноса носителей заряда в гетероструктурах, а также дальнейшего исследования влияния электрофизических и конструктивно-технологическими параметров на фотоэлектрические характеристики перовскитовых солнечных элементов. Кроме того, стандартное программное обеспечение, как правило, является дорогостоящим, а его использование часто оказывается нецелесообразным для исследования структур со специфическими особенностями. Все

вышесказанное обуславливает актуальность физико-топологического моделирования, которое позволит исследовать различные процессы, протекающие в перовскитных солнечных элементах в рамках диффузионно-дрейфового приближения.

В данной работе для исследования процессов переноса и накопления носителей заряда в p-i-n гетероструктуре солнечного элемента на основе перовскита и её оптимизации использовалась представленная физико-топологическая модель на основе диффузионно-дрейфовой системы уравнений полупроводника.

Физико-топологическая модель

При моделировании рассматривалась конструкция перовскитового солнечного элемента с p-i-n гетероструктурой (рис. 1) [4-7]. В процессе моделирования учитывалось, что перовскит имеет собственный тип проводимости, поэтому концентрация акцепторной примеси в нем мала и составляет 10^{13} см^{-3} [3].

Физико-топологическая модель перовскитового солнечного элемента основана на стационарной диффузионно-дрейфовой системе уравнений полупроводника [1, 6]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\mu_n \left(-n \frac{\partial(\varphi + \varphi_n)}{\partial x} + \varphi_T \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right] + G - R = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\mu_p \left(p \frac{\partial(\varphi - \varphi_p)}{\partial x} + \varphi_T \frac{\partial p}{\partial x} \right) \right] + G - R = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = \frac{q}{\varepsilon_0} (n - p - N_D + N_A), \quad (3)$$

где n , p и μ_n , μ_p – концентрации и подвижности электронов и дырок; φ – электростатический потенциал; φ_T – температурный потенциал; φ_n , φ_p – гетероструктурные потенциалы в зонах; q – элементарный заряд; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; ε_0 – диэлектрическая

постоянная; G и R – скорости оптической генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар; N_D и N_A – концентрации донорной акцепторной примесей.

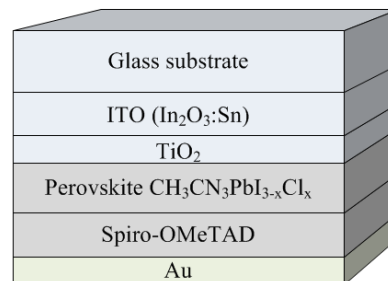


Рис. 1 – Конструкция солнечного элемента на основе перовскита

Согласно эквивалентной схеме реального солнечного элемента [9, 10] при построении вольт-амперной характеристики $j_{ext}(U_{ext})$ необходимо учитывать значения шунтирующего R_{sh} и последовательного R_s сопротивлений, где R_{sh} определяется рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда на границах ITO/TiO₂ и Spiro-OMeTAD/Au, а R_s – наличием паразитных сопротивлений пленок TCO и Au:

$$J_{ext} = J_{int} - \frac{U_{ext} + J_{ext}SR_s}{SR_{sh}}, \quad (4)$$

где S – площадь фотоактивной области солнечного элемента.

Диффузионно-дрейфовая система уравнений модели солнечного элемента решалась численно в системе Matlab с использованием итерационного метода Гуммеля.

Результаты численного моделирования

Для подтверждения адекватности и точности предложенной физико-топологической модели солнечных элементов на основе перовскитов рассматривалось сравнение полученных результатов моделирования с экспериментальными данными, представленными в работе [7].

В табл. 1 приведены основные физические параметры, используемые при моделировании солнечного элемента [3-7]. Коэффициент отражения от

фронтальной поверхности принимался равным 10 % [10]. Площадь фотоактивной области составляла $0,1 \text{ см}^2$ [7]. Для всех пленок эффективное сечение захвата электронов и дырок дефектом принималось равным $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, а тепловая скорость носителей заряда 10^7 см/с [3]. Концентрация дефектов в перовските $\text{CH}_3\text{CN}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ составляла $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что соответствует диффузионной длине электронов и дырок порядка 1 мкм [3].

На рис. 2 представлено сравнение полученной теоретической вольт-амперной характеристики (линия) перовскитового солнечного элемента с экспериментальной (точки) [7], которое дает их практически полное совпадение при $R_s = 5.78 \text{ Ом}$ и $R_{sh} = 10 \text{ кОм}$.

Табл. 1 – Параметры моделируемой гетероструктуры солнечного элемента на основе перовскита [3-7]

Параметры	TiO ₂	CH ₃ CN ₃ PbI _{3-x} Cl _x	Spiro-OMeTAD
Толщина (нм)	50	300	250
N_A (см ⁻³)	–	10^{13}	$2 \cdot 10^{18}$
N_D (см ⁻³)	10^{16}	–	–
ϵ	9	6,5	3
χ (эВ)	4,0	3,93	2,22
E_g (эВ)	3,2	1,55	3,0
N_C/N_V (см ⁻³)	$2,2 \cdot 10^{18}/1,8 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{18}/3 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{18}/1,8 \cdot 10^{19}$
μ_n/μ_p (см ² /В·с)	20/10	2/2	$2 \cdot 10^{-4}/2 \cdot 10^{-4}$
N_t (см ⁻³)	10^{15}	$2,5 \cdot 10^{13}$	10^{15}

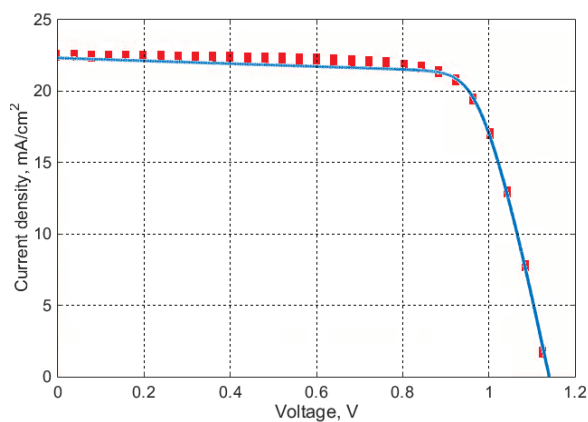


Рис. 2 – Вольт-амперная характеристика перовскитового солнечного элемента (точки – эксперимент [7], линия – моделирование)

КПД солнечных элементов на основе перовскитов может быть в значительной степени улучшен за счет оптимизации толщины, изменения концентрации дефектов в пленке перовскита, а также коэффициента отражения, величин последовательного и шунтирующего сопротивлений.

На рис. 3 представлены зависимости КПД солнечного элемента от толщины пленки перовскита для реального солнечного элемента, рассмотренного выше, и для солнечного элемента с улучшенным качеством пленки перовскита, т.е. при концентрации дефектов порядка 10^{12} см^{-3} , коэффициента отражения 2 % [10] и факторе заполнения около 85 %.

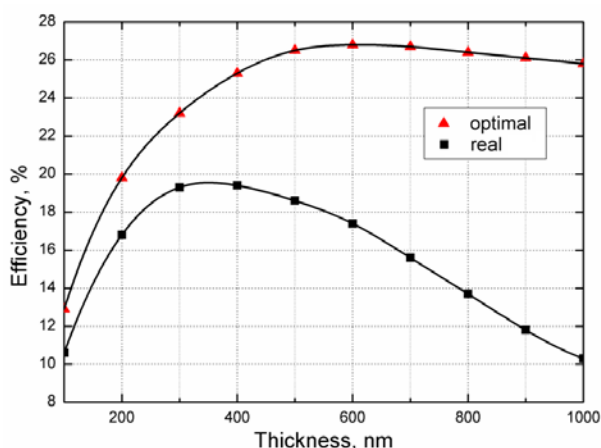


Рис. 3 – Зависимость КПД от толщины пленки перовскита для реального (■) и оптимизированного (▲) солнечного элемента

Как видно из рис. 2, для реального солнечного элемента при концентрации дефектов равном $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ оптимальная толщина пленки перовскита составляет 300-400 нм. Наличие максимума связано с тем, что при увеличении толщины пленки возрастает фототок солнечного элемента, который выходит на насыщение, в то время как фотонапряжение с ростом толщины уменьшается вследствие возрастания скорости рекомбинации. При улучшенном качестве пленки перовскита (уменьшенной концентрации дефектов) скорость рекомбинации при увеличении толщины возрастает незначительно и наблюдается небольшое снижение КПД при более толстой пленке. Показано, что уменьшение концентрации дефектов до 10^{12} см^{-3}

приводит к увеличению напряжения холостого хода до 1,3 В при плотности тока короткого замыкания $25,6 \text{ mA/cm}^2$, что позволяет достичь максимального значения КПД порядка 27 % при толщине пленки перовскита 500-700 нм.

Выводы

В данной работе представлена стационарная физико-топологическая модель в рамках диффузионно-дрейфового приближения, которая позволяет исследовать физические процессы, протекающие в солнечных элементах на основе перовскитов с p-i-n гетероструктурой.

Исследовано влияние толщины пленки перовскита, а также его качество (концентрация дефектов) на КПД солнечных элементов. Установлено, что максимальный КПД оптимизированной конструкции перовскитового солнечного элемента составляет порядка 27 % при толщине пленки перовскита 500-700 нм и концентрации дефектов в ней порядка 10^{12} cm^{-3} . Наличие максимума связано с конкуренцией между зависимостями тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от толщины. Уменьшение концентрации дефектов в перовските позволяет снизить скорость рекомбинации и увеличить напряжение холостого хода до 1,3 В.

Литература

1. Yecheng Zhou, Angus Gray-Weale. A numerical model for charge transport and energy conversion of perovskite solar cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016. Vol. 18. pp. 4476-4486.
2. S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, A.V. Ivanova. Numerical modeling of perovskite solar cells with a planar structure // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016. Vol. 151. P. 012033.
3. Takashi Minemoto, Masashi Murata. Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells // *Journal of Applied Physics*, 2014. Vol. 116. P. 054505.

4. Bernabe Mari Soucase, Inmaculada Guaita Pradas, Krishna R. Adhikari. Numerical Simulations on Perovskite Photovoltaic Devices // InTech, 2016. InTech, 2016. Chapter 15. pp. 445-488.
5. Малюков С.П., Саенко А.В., Клунникова Ю.В., Палий А.В. Оптимизация толщины гетероструктуры перовскитовых солнечных элементов с помощью численного моделирования // Инженерный вестник Дона, 2017, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4524.
6. Малюков С.П., Саенко А.В., Бондарчук Д.А. Исследование влияния толщины пленки TiO_2 на фотоэлектрические характеристики перовскитовых солнечных элементов // Инженерный вестник Дона, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3866.
7. Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells // Science, 2014. Vol. 345. pp. 542-546.
8. S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, E.A. Ryndin, Y.V. Klunnikova. The Drift-Diffusion Simulation of P-I-N Heterojunction Perovskite Solar Cells // Proceedings of the 2016 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications» // Nova Sci. Publ, 2017. Chap. 66. pp. 419-425.
9. Luisa Andrade, Jose Sousa, Helena Aguilar Ribeiro, Adelio Mende. Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions // Solar Energy, 2011. Vol. 85. pp. 781-793.
10. Yang Huang, Songyuan Dai, Shuanghong Chen, Changneng Zhang, Yifeng Sui, Shangfeng Xiao, and Linhua Hu. Theoretical modeling of the series resistance effect on dye-sensitized solar cell performance // Applied Physics Letters, 2009. Vol. 95. P. 243503.

References

1. Yecheng Zhou, Angus Gray-Weale. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016. Vol. 18. pp. 4476-4486.
-



2. S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, A.V. Ivanova. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. Vol. 151. P. 012033.
3. Takashi Minemoto, Masashi Murata. Journal of Applied Physics, 2014. Vol. 116. P. 054505.
4. Bernabe Mari Soucase, Inmaculada Guaita Pradas, Krishna R. InTech, 2016. InTech, 2016. Chapter 15. pp. 445-488.
5. Maljukov S.P., Saenko A.V., Klunnikova Ju.V., Palii A.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4524.
6. Maljukov S.P., Saenko A.V., Bondarchuk D.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3866.
7. Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang. Science, 2014. Vol. 345. pp. 542-546.
8. S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, E.A. Ryndin, Y.V. Klunnikova. Proceedings of the 2016 International Conference on «Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications». Nova Sci. Publ., 2017. Chap. 66. pp. 419-425.
9. Luisa Andrade, Jose Sousa, Helena Aguilar Ribeiro, Adelio Mende. Solar Energy, 2011. Vol. 85. pp. 781-793.
10. Yang Huang, Songyuan Dai, Shuanghong Chen, Changneng Zhang, Yifeng Sui, Shangfeng Xiao, and Linhua Hu. Applied Physics Letters, 2009. Vol. 95. P. 243503.