

# ВПЛИВ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ І ДОПУВАННЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПЕРОВСЬКІТНИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

Вінницький національний технічний університет

## Анотація

Проаналізовано механізми зниження ефективності фотоелектричного перетворення в орґано-неорґанічних перовськітах внаслідок наявності точкових дефектів кристалічної ґратки. Оцінено вплив різних типів точкових дефектів (базових вакансій, міжвузлових атомів, антиструктурних дефектів), а також домішкових станів, що виникають при допуванні, на процеси безвипромінювальної рекомбінації електронно-діркових пар. Встановлено теоретичну залежність коефіцієнта корисної дії від концентрації та енергетичної глибини локалізованих пасток у структурі напівпровідника. Наведено розгорнуті математичні моделі, що описують втрати через рекомбінацію Шоклі-Ріда-Холла, та розглянуто вплив іонної міґрації. Сформульовано фізичні передумови для підвищення стабільності елементів шляхом хімічної пасивації дефектів.

**Ключові слова:** перовськітні сонячні елементи, точкові дефекти, допування, кристалічна ґратка, рекомбінація Шоклі-Ріда-Холла, час життя носіїв заряду, іонна міґрація, пасивація.

## Abstract

The mechanisms of photoelectric conversion efficiency reduction in organo-inorganic perovskites due to the presence of point defects in the crystal lattice are analyzed. The effect of different types of point defects (intrinsic vacancies, interstitials, antisite defects), as well as impurity states arising during doping, on the non-radiative recombination of electron-hole pairs is evaluated. The theoretical dependence of the efficiency on the concentration and energy depth of localized traps in the semiconductor structure is established. Detailed mathematical models describing losses due to Shockley-Read-Hall recombination are presented, and the impact of ion migration is considered. Physical prerequisites for increasing cell stability through chemical defect passivation are formulated.

**Keywords:** perovskite solar cells, point defects, doping, crystal lattice, Shockley-Read-Hall recombination, charge carrier lifetime, ion migration, passivation.

## Вступ

Створення високоефективних сонячних елементів на основі галогенідних перовськітів є одним із найперспективніших напрямів розвитку сучасної альтернативної енергетики та фотовольтаїки. Матеріали зі структурою перовськіту, що описуються загальною хімічною формулою  $ABX_3$  (де А — орґанічний або неорґанічний катіон, наприклад, метиламоній  $MA^+$ , формаїдиній  $FA^+$  або цезій  $Cs^+$ ; В — метал підгрупи IV, найчастіше свинець  $Pb^{2+}$  або олово  $Sn^+$ ; X — галогенідний аніон  $I^-$ ,  $Br^-$  або  $Cl^-$ ) [2], привернули колосальну увагу дослідників завдяки своїм унікальним оптоелектронним властивостям. До таких властивостей належать високий коефіцієнт оптичного поглинання, регульована ширина забороненої зони, висока рухливість носіїв заряду та їхня значна дифузійна довжина [5]. Завдяки цьому коефіцієнт корисної дії (ККД) перовськітних сонячних елементів (ПСЕ) зріс від початкових 3.8% у 2009 році до понад 25% у сучасних лабораторних зразках [2], що робить їх конкурентоспроможними порівняно з традиційними кремнієвими технологіями.

Проте, незважаючи на стрімкий прогрес, ключовою перешкодою для масової комерційної інтеґрації та масштабування ПСЕ залишається їхня експлуатаційна нестабільність і швидка деградація під впливом вологи, температури та тривалого освітлення. Значну, а іноді й вирішальну роль у цих процесах відіграють точкові дефекти кристалічної ґратки та неконтрольоване допування, які стають ефективними центрами безвипромінювальної рекомбінації [3]. Зрозуміти квантово-фізичні механізми взаємодії носіїв заряду із такими пастками та знайти шляхи їх мінімізації — критично необхідний крок для створення наступного покоління фотоабсорберів.

## Результати дослідження

Функціонування перовськітного сонячного елемента фундаментально визначається процесами генерації, дифузії та подальшого збору електронно-діркових пар, що виникають внаслідок поглинання квантів світла. Ідеальна, бездефектна кристалічна ґратка здатна забезпечити абсолютно безперешкодний рух зарядів, проте в реальних полікристалічних плівках, які найчастіше отримуються методами розчинової хімії або вакуумного напилення, виникають суттєві порушення трансляційної симетрії та періодичності [4]. З точки зору термодинаміки, реальні кристали завжди містять певну рівноважну концентрацію дефектів, оскільки їх утворення, хоч і потребує енергетичних витрат, водночас призводить до зростання ентропії системи, мінімізуючи її загальну вільну енергію [4]. У типових перовськітних структурах базовими точковими порушеннями є вакансії, тобто відсутність іона у відповідному вузлі ґратки, міжвузлові атоми, коли іон розташовується у просторі між регулярними вузлами, та антиструктурні дефекти, що виникають при заміщенні атомом одного типу позиції, яка структурно призначена для атома іншого типу. Енергія утворення кожного типу такого дефекту є різною, і саме вона визначає його вплив на загальні напівпровідникові властивості матеріалу [4]. Дефекти з найнижчою енергією утворення зазвичай формують так звані «мілкі» рівні, енергетичні стани яких розташовані впритул до країв валентної зони або зони провідності, через що вони відносно легко термічно іонізуються за кімнатної температури і, як правило, не виступають потужними центрами рекомбінації. Натомість структурно складніші порушення формують «глибокі» пастки, енергетичні рівні яких локалізуються близько до середини забороненої зони, перетворюючись на головну перешкоду для ефективного транспорту заряду [3].

Наявність таких глибоких рівнів у забороненій зоні напівпровідника створює вкрай небажаний альтернативний, безвипромінювальний шлях для релаксації збуджених носіїв заряду, який детально описується кінетичною моделлю Шоклі-Ріда-Холла [1, 3]. Інтенсивність цього типу рекомбінації безпосередньо обмежує час життя нерівноважних носіїв заряду, що є базовим макроскопічним параметром для розрахунку загальної ефективності всієї системи. Відповідно до теорії Шоклі-Ріда-Холла, ймовірність рекомбінаційного акту зумовлюється загальною кількістю пасток у матеріалі, фізичними властивостями кристала та енергетичним профілем самого локалізованого стану [1]. Вагомим фактором у цьому процесі виступає ефективний переріз захоплення, який просторово характеризує ймовірність того, що домішковий центр або вакансія перехопить вільний електрон чи дірку під час їхньої дифузії. Враховуючи ці параметри, середній час життя нерівноважних носіїв заряду  $\tau$  в наближенні низького рівня інжекції виявляється обернено пропорційним до об'ємної концентрації дефектів і визначається такою математичною залежністю:

$$\tau = \frac{1}{\sigma \cdot \vartheta_{th} \cdot N_t}, \quad (1)$$

де  $\sigma$  — ефективний переріз захоплення електрона або дірки дефектом;

$\vartheta_{th}$  — теплова швидкість носіїв заряду в перовськітній структурі;

$N_t$  — об'ємна концентрація дефектів (пасток) [1].

Зменшення часу життя  $\tau$  призводить до різкого скорочення дифузійної довжини  $L$ , оскільки  $L = \sqrt{D \cdot \tau}$  (де  $D$  — коефіцієнт дифузії). Для досягнення високого коефіцієнта корисної дії критично необхідно, щоб дифузійна довжина значно перевищувала геометричну товщину активного шару перовськіту, яка зазвичай становить кілька сотень нанометрів [5]. Якщо ж через високу концентрацію дефектів дифузійна довжина стає меншою за товщину плівки, згенеровані фотонами заряди просто не встигають досягти відповідних транспортних шарів і передчасно рекомбінують із виділенням теплової енергії у вигляді фононів. Це явище викликає експоненційне падіння як щільності струму короткого замикання, так і напруги холостого ходу, що у підсумку катастрофічно зменшує загальний ККД фотоелектричного перетворення. Для більш детальної кількісної оцінки масштабу цих втрат та впливу енергетичної глибини дефекту розглядається загальна швидкість безвипромінювальної рекомбінації. У стаціонарних умовах при безперервній генерації електронно-діркових пар вона математично описується наступним рівнянням:

$$R_{SRH} = \frac{n \cdot p - n_i^2}{\tau_p(n+n_1) + \tau_n(p+p_1)} \quad (2)$$

де:

$n$  та  $p$  — концентрації вільних електронів і дірок відповідно;

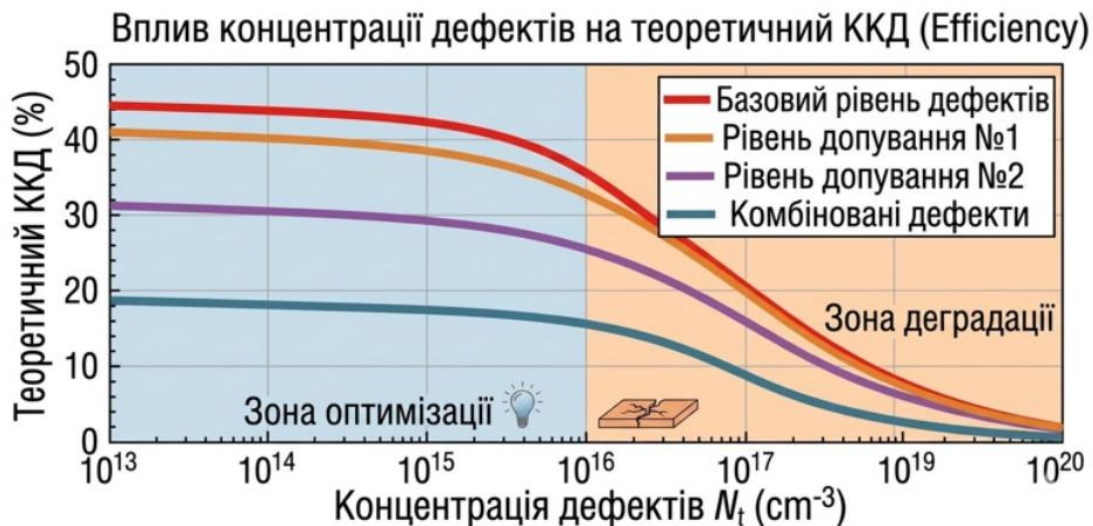
$n_i$  — власна концентрація носіїв заряду в перовськіті;

$\tau_n, \tau_p$  — час життя електронів і дірок відносно рекомбінації на даних дефектах;

$n_1, p_1$  — допоміжні концентраційні параметри, що залежать від енергетичного положення рівня пастки  $E_t$  відносно рівня Фермі [1].

З наведеної математичної моделі стає очевидним, що швидкість рекомбінації досягає свого абсолютного максимуму саме тоді, коли енергетичний рівень дефекту знаходиться максимально близько до середини забороненої зони, що ще раз підкреслює критичну необхідність усунення або нейтралізації глибоких пасток під час синтезу матеріалу.

Поряд із базовими дефектами, що виникають природним шляхом під час кристалізації, значний вплив на енергетичний ландшафт напівпровідника має також і процес допування, яке може бути як цілеспрямованим, так і випадковим через наявність домішок у вихідних прекурсорах. Гетеровалентне допування, наприклад, коли іони з іншою валентністю випадково займають позиції свинцю, неминуче створює додаткові глибокі рівні та діє як надзвичайно потужний рекомбінаційний центр, зводячи нанівещь ефективність пристрою [3]. Окрім прямих електронних втрат, наявність високої концентрації точкових дефектів, особливо вакансій галогенів, є головним рушійним фактором феномену іонної міграції у перовськітних матеріалах [6]. Під впливом внутрішнього електричного поля, що виникає у структурі сонячного елемента, та постійного освітлення, іони починають мігрувати через існуючі вакансії, що призводить до накопичення просторового заряду на межах розділу шарів. Цей процес не лише зумовлює ефект гістерезису на вольт-амперних характеристиках, ускладнюючи стабільну роботу пристрою, але й незворотно прискорює макроскопічну хімічну деградацію перовськітної фази, руйнуючи її до фотонеактивних сполук [6]. Для наочного розуміння масштабів цих втрат та визначення критичних меж стабільності було побудовано графічну залежність впливу концентрації локалізованих пасток на загальну ефективність пристрою.



**Рис. 1.** Вплив концентрації дефектів на теоретичний ККД.

На представленому графіку чітко простежується вплив об'ємної концентрації дефектів на теоретичний коефіцієнт корисної дії перовськітного сонячного елемента для чотирьох різних сценаріїв матеріалу: з базовим рівнем дефектів, двома різними рівнями допування (№1 та №2) та структурою із

комбінованими дефектами. Отримана логарифмічна залежність функціонально поділяється на дві яскраво виражені області: синю «Зону оптимізації», яка охоплює концентрації пасток від  $10^{13}$  до  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ , та помаранчеву «Зону деградації», що починається при перевищенні критичного порогу у  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ .

У зоні оптимізації, за відносно низьких концентрацій дефектів, зберігається стабільно висока ефективність перетворення: червона крива для базового рівня дефектів наближається до 45%, а криві допущання №1 та №2 показують значення на рівні близько 41% та 31% відповідно. Найбільш вразливою виявляється структура з комбінованими дефектами, яка навіть на початкових етапах у зоні оптимізації демонструє найнижчу ефективність — близько 19%. Однак при переході до зони деградації фіксується різке і нелінійне погіршення всіх фотоелектричних характеристик матеріалу для кожного зі сценаріїв. Швидкість безвипромінювальної рекомбінації стає домінуючим фактором, стрімко знижуючи ККД майже до нуля при концентраціях, близьких до  $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  [3].

Підсумовуючи проведені дослідження, можна обґрунтовано стверджувати, що наявність різноманітних точкових дефектів кристалічної ґратки та домішкових станів відіграє вирішальну роль у механізмах втрати ефективності перовськітних сонячних елементів. Ці структурні порушення формують глибокі енергетичні рівні всередині забороненої зони, які діють як надзвичайно потужні центри безвипромінювальної рекомбінації електронно-діркових пар. На основі залучення математичного апарату статистики Шоклі-Ріда-Холла та детального аналізу представлених графічних даних доведено прямий аналітичний зв'язок між мікроскопічними параметрами таких пасток та критичними макроскопічними втратами заряду, які проявляються у різкому скороченні часу життя нерівноважних носіїв [1, 5].

Здобуті результати переконливо доводять, що для досягнення високих показників ефективності концентрація точкових дефектів не повинна перевищувати встановлену критичну межу у  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ , що дозволяє системі стабільно функціонувати в межах безпечної зони оптимізації. Саме тому жорсткий контроль якості кристалізації, оптимізація профілів допущання та розробка інноваційних методів хімічної пасивації меж зерен [7] є абсолютно необхідними умовами для подальшого вдосконалення технології перовськітної фотовольтаїки та забезпечення її довгострокової експлуатаційної стабільності у комерційних масштабах.

## Висновки

Встановлено, що точкові дефекти кристалічної ґратки та домішкові стани, зумовлені допущанням, відіграють вирішальну роль у зниженні ефективності перовськітних сонячних елементів, виступаючи потужними центрами безвипромінювальної рекомбінації Шоклі-Ріда-Холла [1, 3]. Використання математичної моделі SRH-статистики та детальний аналіз теоретичних графічних залежностей дозволяють аналітично пов'язати мікроскопічні параметри локалізованих пасток, такі як їхня концентрація та енергетична глибина, із критичними макроскопічними втратами заряду — скороченням дифузійної довжини носіїв [5] та стимулюванням руйнівної іонної міграції [6]. Отримані результати доводять, що для підтримки стабільно високої ефективності перетворення (на рівні 30–45%) функціонування пристрою має відбуватися виключно в межах безпечної «зони оптимізації», де гранично допустима концентрація точкових дефектів не повинна перевищувати  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ . Перевищення цього порогу неминуче призводить до стрімкого переходу в «зону деградації» та втрати працездатності, тому мінімізація базових дефектів, суворий контроль профілів допущання шляхом удосконалення технології кристалізації та впровадження інноваційних методів хімічної пасивації меж зерен [7] є абсолютно обов'язковими етапами при проектуванні довговічних і високопродуктивних систем альтернативної енергетики.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гуржій А. М. Квантова фізика напівпровідників і наноструктур : навч. посібник / А. М. Гуржій, В. М. Колесник. - Х. : Фоліо, 2018. - 320 с.
2. Snaith H. J. Perovskite solar cells: continuing to soar / H. J. Snaith // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2013. - Vol. 4, No. 21. - P. 3623–3630.
3. Ball J. M. Non-radiative recombination in perovskite solar cells: the role of interfaces and defects / J. M. Ball, A. Petrozza // Nature Energy. - 2016. - Vol. 1, No. 11. - P. 1-13.
4. Yin W. J. Unusual defect physics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell absorber / W. J. Yin, T. Shi, Y. Yan // Applied Physics Letters. - 2014. - Vol. 104, No. 6. - P. 063903.
5. Stranks S. D. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber / S. D. Stranks [et al.] // Science. - 2013. - Vol. 342, No. 6156. - P. 341-344.

6. Yuan Y. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability / Y. Yuan, J. Huang // Accounts of Chemical Research. - 2016. - Vol. 49, No. 2. - P. 286-293.
7. Jiang Q. Surface passivation of perovskite film for efficiency and stability / Q. Jiang [et al.] // Nature Photonics. - 2019. - Vol. 13, No. 7. - P. 460-466.

**Кравченко Анна Сергіївна** — студент групи 2-ПІ, факультет інтелектуальних інформаційних технологій та автоматизації, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця.

Науковий керівник: **Мартинюк Володимир Валерійович** — канд. техн. наук, доцент кафедри фізики, Вінницький національний технічний університет.

**Kravchenko Anna S.** — student, Faculty of Intelligent Information Technologies and Automation, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia.

Supervisor: **Martyniuk Volodymyr V.** — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Physics Department, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia.