

УДК 620.91:51.74
EDN: AUOORC

PACS: 84.60.Jt

Модель и расчет скорости генерации и рекомбинации носителей зарядов для структуры ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO перовскитного солнечного элемента© А. М. Кармоков¹, Е. Н. Козырев², А. З. Агоев¹, О. А. Молоканов¹, Р. Ю. Кармокова^{1,*}¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,

г. Нальчик, 360004 Россия

* E-mail: karrit@mail.ru

² Северо-Кавказский горно-металлургический институт (технологический университет),

г. Владикавказ, 362021 Россия

Статья поступила в редакцию 5.12.2024; после доработки 14.01.2025; принята к публикации 11.08.2025

Шифр научной специальности: 1.3.8.

Предложена модель, позволяющая рассчитать параметры перовскитного солнечного элемента структуры ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO с контактными слоями ITO и Ag. Построена зонная диаграмма предложенной структуры и проведен расчет ее фотозлектрических параметров энергетической эффективности. Согласно расчетам квантовая эффективность поглощающего слоя перовскита в изученной части спектра солнечного излучения в среднем составляет около 90 %. Показано, что в интервале длин волн регистрируемого излучения от 0,38 мкм до 0,76 мкм значение коэффициента поглощения в перовските более чем в 2 раза превосходит поглощение в пленках ITO и ZnO. Построены профили распределения скоростей генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар в функциональных слоях структуры, из которых видно, что скорость генерации носителей достигает значения $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что на несколько порядков величины превосходит скорости захвата электронов и дырок.

Ключевые слова: перовскит; солнечный элемент; оксид цинка; оксид титана; носители заряда.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-4-24-29

Введение

В последние годы широко обсуждается в литературе разработка новых недорогих солнечных элементов на основе перовскита и создаются новые математические модели для предсказания и оптимизации фотозлектрических свойств таких структур. В численных экспериментах при моделировании солнечных элементов, скорости генерации и рекомбинации носителей зарядов являются исходными параметрами, определяющими эффективность фотонно-индуцированной генерации носителей зарядов, и от этих параметров зависят выходные характеристики солнечного элемента в целом. У разных авторов коэффициент эф-

фективности генерации значительно различается, например в [1, 2] от 80 до 100 %.

В настоящей работе проведена оценка коэффициента поглощения, скоростей генерации и рекомбинации носителей зарядов в тонких слоях исследуемой нами структуры нового солнечного элемента со слоями ITO/ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO/Ag (ITO – электропроводящий слой оксидов олова и индия). Излучение падает перпендикулярно поверхности элемента на стороне ITO.

Результаты исследования

Оценка коэффициентов поглощения излучения и скоростей генерации и рекомбина-

ции проводилась для основной рабочей области структуры солнечного элемента с тонкими оксидными слоями ZnO, перовскита CH₃NH₃PbI₃ и NiO, где происходит генерация и рекомбинация носителей зарядов [1–4]. Профили энергетических уровней по толщине этих основных слоев, составляющих структу-

ру показана на зонной диаграмме (рис. 1). Толщины слоев составляют 100/400/100 нм, соответственно. Расчёты проводились с помощью программ SCAPS-1D, широко применяемой исследователями при моделировании подобных структур солнечных элементов [5, 6] и MathCad.

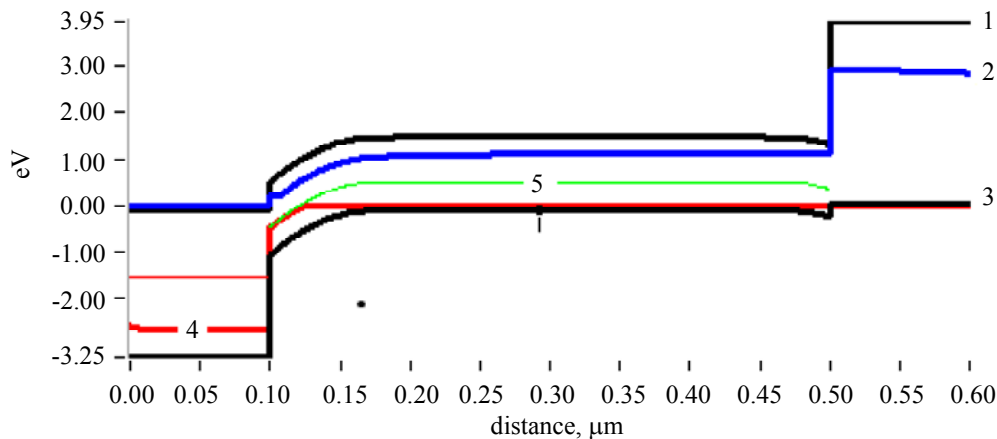


Рис. 1. Зонная диаграмма структуры ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO: 1 – зона проводимости; 2 – уровень Ферми F_n в слоях ZnO, CH₃NH₃PbI₃; 3 – валентная зона; 4 – уровень Ферми F_p в NiO; 5 – уровень Ферми для проводимости собственного типа

При взаимодействии солнечного излучения с функциональными слоями солнечного элемента происходит последовательное поглощение фотонов, энергия которых расходуется на образование экситонов и последующее разделение экситонов. Кроме того при прохождении фотонов через среду плотность тока уменьшается в результате поглощения, поэтому скорость генерации также является функцией глубины x от поверхности и выражается соотношением [1]:

$$G(\lambda, x) = \int_0^{\lambda_0} \gamma(x) I(\lambda) (\alpha, x) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda \quad (1)$$

где λ – длина волны, λ_0 – край поглощения, $\gamma(\lambda)$ – эффективность преобразования падающего фотона в ток, а $I(\lambda)$ – эффективная плотность падающего света, $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения.

Кривая, описывающая область спектра (от 380 до 760 нм), участвующую в генерации носителей зарядов [7], аппроксимируется с хорошей достоверностью ($R^2 = 0,9851$) полиномом

$$I(\lambda) = -5,42 \times 10^{-10} \lambda^4 + 1,25 \times 10^{-6} \lambda^3 - 1,07 \times 10^{-3} \lambda^2 + 4,08 \times 10^{-1} \lambda - 56,2 \left[\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{нм}) \right] \quad (2)$$

В этой области спектра излучения Солнца максимальное значение спектральной плотности интенсивности составляет 1,5 Вт/(м²·нм), которое достигается при длине волны ~0,47 мкм. В наших расчетах использовано максимальное значение 1,5 из спектра AM1 [7]. Энергия кванта света в области $\lambda = 0,38–0,76$ мкм изменяется в пределах от 3,35 до 1,63 эВ. Поэтому, для генерации электронно-дырочной пары в поглощающем слое солнечного элемента ширина запрещенной зоны должна быть меньше, чем минимальная энергия кванта света 1,63 эВ. Приводимые в литературе экспериментальные значения ширины запрещенной зоны в перовскитах, используемых в солнечных элементах, различаются, и находятся в пределах от 1,45 до 1,70 эВ.

Рассчитанная нами квантовая эффективность преобразования солнечной энергии в носители заряда от длины волны представлена на рисунке 2. Она согласуется с уравнением аппроксимации, полученным нами по кривой AM1 из [7] для области $\lambda = 0,38–0,76$ мкм.

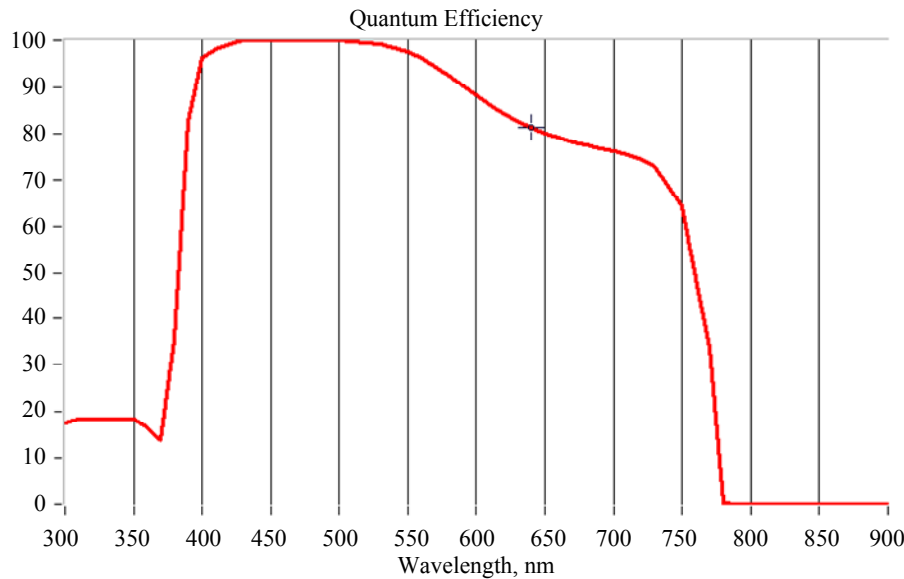


Рис. 2. Квантовая эффективность преобразования солнечной энергии в носители заряда от длины волны

Как видно из рисунка, квантовый выход для перовскита хорошо согласуется с интенсивностью солнечного излучения, описываемой уравнением (2). Кроме того, известно, что при энергиях фотона, превышающих в 2 и более раза ширину запрещённой зоны полупроводника, т.е. $E_g < 2h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота излучения), эмиссия носителей зарядов может увеличиться в два и более раза [8, 9]. Для наиболее перспективного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, широко применяемого в исследованиях, $E_g = 1,55$ эВ. Поэтому, для расчета эффективности преобразования падающего фотона в ток $\gamma(\lambda)$ в уравнении (1) в использованном нами перовските можно принять равным единице, так как для перовскита $E_g < h\nu$, а в ИК-области $E_g < 2h\nu$.

Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ зависит от энергии кванта света, падающего на поверхность, и ширины запрещенной зоны полупроводникового материала и выражается соотношением [6, 8]:

$$\alpha(\lambda) = B_\alpha \sqrt{\frac{hc}{\lambda} - E_g}, \quad (3)$$

где B_α – независимая константа, определенная как $10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-0,5}$, а hc/λ представляет собой энергию фотона. На рисунке 3 показаны рассчитанные по (3) зависимости коэффициента поглощения от длины волны излучения в области $\lambda = 0,38\text{--}0,76$ мкм для рабочих слоев элемента.

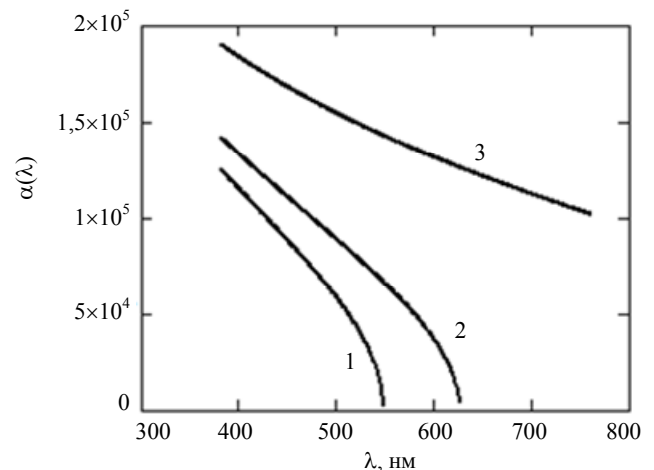


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения от длины волны излучения в области $\lambda = 0,38\text{--}0,76$ мкм для пленок: 1 – ITO; 2 – ZnO и 3 – перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Как видно из рисунка коэффициенты поглощения ITO и ZnO в несколько раз меньше, чем у перовскита и у них значение $\alpha(\lambda)$ резко снижается с увеличением длины волны излучения и становятся незначительными при длинах волн больше 550 и 630 нм, соответственно. Значение коэффициента поглощения перовскита изменяется в $\sim 1,5$ раза в области $\lambda = 0,38\text{--}0,76$ мкм спектра и превосходит поглощение оксидов более, чем в 2 раза. В отличие от оксидов цинка и никеля, слой перовскита поглощает излучения во всей области спектра с $\lambda = 0,38\text{--}0,76$ мкм. Таким образом, предлагаемый нами солнечный элемент, как и

в [4], подходит для преобразования инфракрасного излучения в электрическую энергию.

Рекомбинация свободных носителей заряда в материалах с низкой концентрацией дефектов и малой подвижностью часто описывается прямой рекомбинацией. Согласно теории Ланжевена, скорость рекомбинации зарядов пропорциональна плотностям электронов и дырок:

$$R = r(np - n_i^2), \tag{4}$$

где r – коэффициент рекомбинации, $n_i = N_c \exp(-E_{gap}/2kT)$ – концентрация носителей зарядов собственной проводимости, которая в перовскитных материалах очень мала, по сравнению с носителями зарядов, генерируемыми фотонами. Рекомбинация также может произойти через ловушки и дефекты, которые можно описать методом Шокли-Рида-Холла [3, 9]:

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}, \tag{5}$$

где τ_p и τ_n – времена жизни дырки и электрона соответственно, где n_1 и p_1 – концентрации электронов и дырок, когда квазиуровень Ферми совпадает с энергией ловушки. В то время как n_1 и p_1 зависят от энергетических уровней центров рекомбинации E_d :

$$n_1 = N_c \exp[-(E_c - E_d)/(kT)],$$

$$p_1 = N_v \exp[(E_v - E_d)/(kT)].$$

На рисунке 4 показаны профили распределения скоростей генерации и рекомбинации носителей зарядов в активных слоях ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO структуры солнечного элемента при толщине слоев: ZnO 100 нм, перовскита 850 нм и NiO 100 нм.

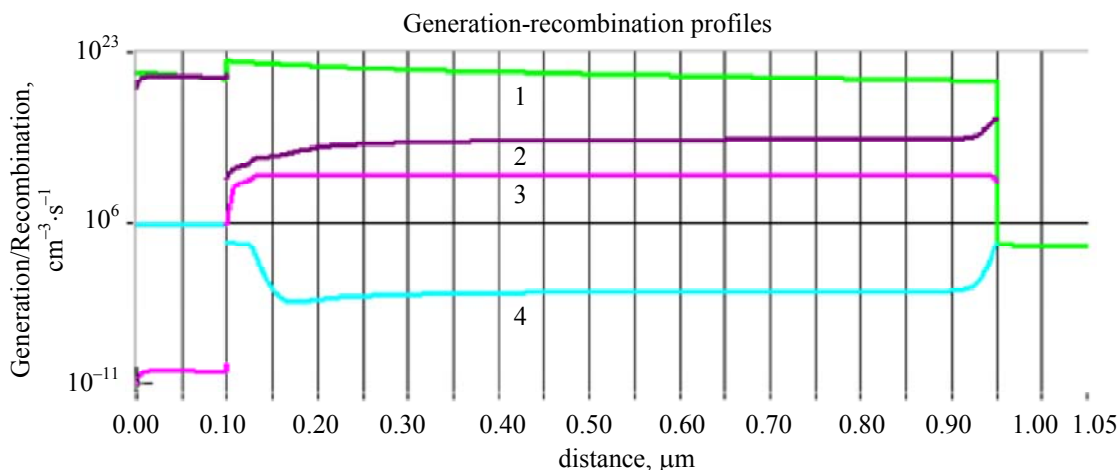


Рис. 4. Профили распределения скоростей генерации и рекомбинации в слоях ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO: 1 – генерация электронно-дырочных пар; 2 – захват дырок; 3 – эмиссия дырок; 4 – эмиссия электронов

Как видно из рисунка скорость генерации электронно-дырочных пар имеет наибольшее значение $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и превосходит скорости захвата электронов и дырок на несколько порядков величины.

Заключение

Расчеты, проведенные по предлагаемой модели, показывают высокую квантовую эффективность слоя перовскита по всей анализируемой области спектра солнечного излуче-

ния. Зонная диаграмма предлагаемой структуры обеспечивает высокую эффективность генерации носителей зарядов. Коэффициент поглощения слоем перовскита значительно выше, чем в слоях оксидов цинка и никеля. Скорость генерации электронно-дырочных пар в структуре имеет высокое значение, превосходящее $10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-13-20012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Y., Gray-Weale A. / Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18 (6). P. 4476–4486.
2. Ullah S., Gulnaz A., Wang G. / Journal of Applied Mathematics and Physics. 2024. Vol. 12. № 3. doi: 10.4236/jamp.2024.123061
3. Саенко А. В., Малуков С. П., Рожко А. А. / Прикладная физика. 2022. № 1. С. 19–27.
4. Takashi Minemoto, Yu Kawano, Takahito Nishimura, Jakapan Chantana / Optical Materials. 2019. Vol. 92. P. 60.
5. Burgelman M., Nollet P., Degraeve S. / Thin Solid Films. 2000. Vol. 361–362. P. 527–532.
6. Kapim Kenfack A. D., Thantsha N. M., Msimanga M. / Solar. 2023. Vol. 3 (3). P. 458–472. doi: 103390/solar3030025
7. Справочник по геофизике и космическому пространству / Под ред. С. Л. Валлея и МакГроу-Хилла. – Нью-Йорк, 1965.
8. Акманов А. Г., Шакиров Б. Г. Основы квантовых и оптоэлектронных приборов: учеб. пособие. – Уфа: РИО БашГУ, 2003.
9. Пухтин А. Н. Оптическая и квантовая электроника. – М.: Высшая школа, 2001. С. 350.

PACS: 84.60.Jt

Model and calculation of the rate of generation and recombination of charge carriers for ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO perovskite solar cell designs

A. M. Karmokov¹, E. N. Kozyrev², A. Z. Agoev¹, O. A. Molokanov¹
and R. Yu. Karmokova^{1,*}

¹ Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia

* E-mail: karrit@mail.ru

² North Caucasus Mining-Metallurgical Institute (Technological University), Vladikavkaz, 362021 Russia

Received 5.12.2024; revised 14.01.2025; accepted 11.08.2025

A model is proposed for calculating the parameters of a perovskite solar cell of the ZnO/CH₃NH₃PbI₃/NiO structure with ITO and Ag contact layers, a zone diagram of the proposed structure was also constructed and its photoelectric parameters and energy efficiency were calculated. According to calculations, the quantum efficiency of the perovskite absorbing layer in the studied part of the solar radiation spectrum is on average about 90 %. It is shown that in the wavelength range from 0.38 μm to 0.76 μm, the absorption coefficient in perovskite is more than 2 times higher than the absorption in ITO and ZnO films. Profiles of the distribution of the rates of generation and recombination of electron-hole pairs in the functional layers of the structure have been constructed, from which it can be seen that the generation rate reaches a value of ~10²² cm⁻³·s⁻¹, which is several orders of magnitude higher than the capture rates of electrons and holes.

Keywords: perovskite; solar cell; zinc oxide; titanium oxide; charge carriers.

REFERENCES

1. Zhou Y. and Gray-Weale A., Physical Chemistry Chemical Physics **18** (6), 4476–4486 (2016).
2. Ullah S., Gulnaz A. and Wang G., Journal of Applied Mathematics and Physics **12** (3), (2024). doi: 10.4236/jamp.2024.123061
3. Saenko A. V., Malyukov S. P. and Rozhko A. A., Applied Physics, № 1, 19–27 (2022) [in Russian].
4. Takashi Minemoto, Yu Kawano and Takahito Nishimura, Jakapan Chantana, Optical Materials **92**, 60–66 (2019).
5. Burgelman M., Nollet P. and Degraeve S., Thin Solid Films **361–362**, 527–532 (2000).
6. Kapim Kenfack A. D., Thantsha N. M. and Msimanga M., Solar **3** (3), 458–472 (2023). doi: 103390/solar3030025
7. Handbook of geophysics and outer space / ed. Valley S. L. and McGraw-Hill, New York, 1965.

8. Akmanov A. G. and Shakirov B. G. Fundamentals of quantum and optoelectronic devices. Study guide. Ufa: RIO BashSU, 2003, p. 129 [in Russian].
9. Pikhin A. N. Optical and quantum electronics. Moscow, Higher School, 2001 [in Russian].

Об авторах

Кармоков Ахмед Мацевич, д.ф.-м.н., профессор, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: karmokov@kbsu.ru SPIN-код РИНЦ 5445-9389, Author ID 248531

Козырев Евгений Николаевич, д.т.н., профессор, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Технологический университет) (362021, Россия, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). E-mail: kozyrev@skgmi-gtu.ru SPIN-код РИНЦ 9131-1691, Author ID 202347

Агоев Артур Залимханович, студент (магистр 2-го года обучения), Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). SPIN-код РИНЦ 6458-6420, Author ID 1266717

Молоканов Олег Артемович, к.т.н., научный руководитель кафедры, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: molokanov@kbsu.ru SPIN-код РИНЦ 6057-8764, Author ID 110079

Кармокова Рита Юрьевна, к.ф.-м.н., старший преподаватель, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: karrit@mail.ru SPIN-код РИНЦ 4770-5532, Author ID 719705