Казахский национальный университет им. аль-Фараби

УДК 539.23:621.315:538.9

На правах рукописи

СЕКЕРБАЕВ КАЙРОЛЛА СЕКЕРБАЕВИЧ

Оптоэлектронные свойства полупроводниковых структур на основе кремния и органометаллических перовскитов

6D071000 Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.ф.-м.н., профессор
Таурбаев Токтар Искатаевич

д.ф.-м.н., профессор
Тимошенко Виктор Юрьевич

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9
1.1 Методы получения и свойства кремниевых структур для оптоэлектронных применений 9
1.1.1 Общие сведения о кремнии и наноструктурах 9
1.1.2 Механизмы формирования кремниевых нанонитей 10
1.1.3 Оптические свойства кремниевых нанонитей 13
1.1.4 Квантовый размерный эффект в кремниевых структурах 16
1.1.5 Теоретические подходы к описанию оптических свойств кремниевых наноструктур 18
1.2 Методы получения и свойства тонкослойных структур на основе органометаллических перовскитов 20
1.2.1 Общие сведения об органометаллических перовскитах (ОМП) 20
1.2.2 Методы получения органометаллических перовскитов 23
1.2.3 Оптические свойства органометаллических перовскитов 25
1.2.4 Архитектура перовскитной фотопреобразовательной структуры 26
1.3 Гибридные структуры на основе кремния и органометаллических перовскитов 28
1.3.1 Каскадные и многопереходные солнечные элементы 28
1.3.2 Гибридные каскадные солнечные элементы 31
1.3.3 Теоретические подходы к описанию каскадных солнечных элементов 34
1.4 Выводы из обзора литературы и постановка проблемы 36
2 ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ 37
2.1 Экспериментальные методы исследования 37
2.2 Исследуемые образцы 40
2.2.1 Кремниевые наноструктуры 40
2.2.2 Слои органометаллического перовскита 41
2.3 Теоретические модели и программы 47
2.3.1 Моделирование оптических свойств пористого кремния в рамках приближения эффективной среды 47
2.3.2 Межзонное поглощение в органометаллических перовскитах 48
2.3.3 Одномерное уравнение диффузии носителей заряда 50
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 52
3.1 Исследование оптоэлектронных свойств анизотропных кремниевых наноструктур 52
3.2 Исследование оптоэлектронных свойств органометаллических перовскитов 64

3.2.1 Зависимость ширины запрещенной зоны органометаллических перовскитов от состава галогенов 64
3.2.2 Моделирование кинетик фотолюминесценции пленок органометаллического перовскита 70
3.3 Исследование оптоэлектронных свойств органометаллических перовскитов на подложках на основе кремния 82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 96
ПРИЛОЖЕНИЕ А 108
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 110
ПРИЛОЖЕНИЕ В 112

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения и сокращения:

АМ – атмосферная масса
ГС – Твердотельные гетеросистемы
ДММА – N,N-диметилацетамид
ДМФА – N,N-диметилформамид
ДПМ – дырочно-проводящий материал
ИК – инфракрасный
КПД – коэффициент полезного действия
КРС – комбинационное рассеяние света
КРЭ – квантовый размерный эффект
МГП – метал-галоидные перовскиты
МИХТ – металл-индуцированное химическое травление
ОМП – металл-галоидные перовскиты
СЭ – солнечный элемент
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ПК – пористый кремний
УФ – ультрафиолетовый
ФЛ – фотолюминесценция
ЭПМ – электронно-проводящий материал
CIGS – селенид меди-индия-галлия
c-Si – кристаллический кремний
eMAPI – метил-аммониевый свинцово-йодистый перовскит, полученный из газовой среды
ITO – легированный индием оксид олова
MAPI – метил-аммониевый свинцово-йодистый перовскит
PLQY – квантовый выход люминесценции
Si – кремний
SiNWs – кремниевые нанонити
sMAPI – метил-аммониевый свинцово-йодистый перовскит, полученный из растворов
TOPO – триоктилфосфиноксид
VLS – метод роста «пар-жидкость-твердое тело»

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Работа посвящена исследованию оптоэлектронных свойств слоев наноструктурированного кремния и органометаллических галоидных перовскитов и гетероструктур на их основе.

Актуальность. В настоящее время значительное внимание уделяется получению и исследованию различных новых материалов на основе полупроводниковых наноструктур, в том числе, на основе кремния, остающегося до сих пор основным материалом микро- и оптоэлектроники. Одной из основных фундаментальных причин изучения наноструктур является их новые физических свойства, появляющиеся, например, вследствие квантового размерного эффекта для носителей заряда и фононов. Среди уже достаточно хорошо исследованных видов кремниевых наноматериалов – пористый кремний и кремниевые нанонити, которые показали свою перспективность для применений в фотонике, сенсорике, термоэлектрике, фотовольтаике и биомедицине.

В последние десять лет также наблюдается большая активность в исследованиях металл-галоидных перовскитов, которые очень перспективны для создания высокоэффективных солнечных элементов, а также электролюминесцентных и лазерных структур следующего поколения, производимых с помощью недорогих низкотемпературных тонкопленочных технологий. Кроме того, металл-галоидные перовскиты оказались превосходным материалом для реализации низкопорогового усиления и генерации света, а также электролюминесценции в светоизлучающих диодах с эффективностью выше 12%. Однако, несмотря на очень быстрый прогресс, достигнутый за последние несколько лет в повышении эффективности фотовольтаических и светоизлучающих устройств на основе перовскитов, понимание фундаментальных фотофизических процессов, приводящих к таким результатам, только начинает появляться. Такое положение вызвано тем, что фотогенерируемые носители заряда в перовските участвуют в целом ряде сложных процессов, протекающих на одной и той же временной шкале, таких как диффузия, захват мелкими ловушками и освобождение из них в объеме, безызлучательная рекомбинация на глубоких ловушках в объеме, излучательная рекомбинация в объеме, безызлучательная рекомбинация на поверхности. С практической точки зрения особенно актуальным является использование металл-галоидных перовскитов в сочетании с структурами на основе кристаллического кремния для создания тандемных солнечных элементов, эффективность которых превосходит таковую как для однослойных элементов на основе перовскитов, так и лучших на основе кристаллического кремния, и уже достигает 32,8%.

Целью работы является выявление закономерностей в формировании оптических и фотоэлектрических свойств слоев анизотропных кремниевых наноструктур и органометаллических перовскитов на кремниевых подложках.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

– изучить теоретически и экспериментально оптические свойства анизотропных наноструктурированных кремниевых слоев со свободными носителями заряда;

– получить пленки органометаллического перовскита методами осаждения из растворов и изучить их оптические свойства;

– получить образцы органометаллического перовскита, осажденного на подложки из монокристаллического и наноструктурированного кремния и исследовать их оптоэлектронные свойства.

– изучить процессы разделения и рекомбинации неравновесных носителей заряда, фотогенерированных в пленке перовскита на диэлектрических и полупроводниковых подложках.

Объектом исследования являются полупроводниковые слои на основе наноструктурированного кремния и органометаллического перовскита.

Предметом исследования являются структурные, оптические и электрические свойства органометаллических перовскитов, кремниевых наноструктур и их гибридов.

Методы исследования. Экспериментальное исследование свойств рассмотренных образцов выполнялось с использованием электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопического анализа коэффициентов отражения, пропускания и фотолюминесценции, анализа кинетик фототока, анализа вольтамперных и спектральных характеристик.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Анизотропия оптических свойств в инфракрасном диапазоне спектра для ансамблей кремниевых наноструктур определяется как анизотропией формы составляющих их элементов и фактором заполнения ими анализируемой эффективной среды, так и концентрацией свободных носителей заряда в них, что проявляется в немонотонной частотной зависимости в области от 200 до 1000 $см^{-1}$ для двулучепреломления и дихроизма в слоях кремниевых нанонитей, формируемых методами химического и электрохимического травления кристаллического кремния, с концентрацией свободных носителей заряда порядка 10^{19} $см^{-3}$.

2. Край оптического поглощения пленок органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца хорошо описывается в рамках модели экситонов Ванье-Мотта, для которых энергия связи возрастает с 10 до 20 мэВ при увеличении степени ионности соединения, усиливающейся с ростом доли брома.

3. В гибридных структурах на основе слоев органометаллических перовскитов, нанесенных из растворов на подложки из кристаллического кремния и кремниевых нанонитей, электрическое поле, формируемое в перовскитном слое, влияет на его фотолюминесцентные свойства, приводя к сдвигу максимума экситонной полосы, и на перенос фотовозбужденных

носителей заряда в структуре, что проявляется в зависимости интенсивности и времен жизни фототока и фотолюминесценции от приложенного напряжения смещения.

4. Кинетики спада интенсивности фотолюминесценции после импульсного лазерного возбуждения слоев органометаллических перовскитов, полученных напылением в вакууме, зависят от коэффициента амбиполярной диффузии фотовозбужденных носителей заряда, а также от концентрации дефектов на поверхности слоев и на границе между пленкой перовскита и подложкой, что хорошо описывается теоретической моделью на основе кинетических уравнений для диффузии и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Новизна исследования

1. Впервые теоретически и экспериментально установлено, что величина дихроизма наноструктурированных кремниевых слоев со свободными носителями заряда может иметь немонотонную спектральную зависимость в инфракрасной области спектра.
2. Теоретический анализ края спектров поглощения органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца впервые позволил оценить величины энергии связи экситонов в данных соединениях.
3. Предложена феноменологическая модель для описания кинетик спада интенсивности фотолюминесценции и величины фототока в слоях перовскитов на полупроводниковой подложке.
4. На основе количественного анализа экспериментальных данных по кинетикам спада фотолюминесценции в слоях органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодидом свинца, полученных напылением в вакууме, показано, что коэффициент амбиполярной диффузии носителей заряда может достигать значений не менее 1 $см^2/с$, что делает их перспективными для использования в фотовольтаике.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в том, что представленные в работе результаты способствуют как развитию теоретических представлений о физических свойствах полупроводниковых наноструктур, так и помогают найти их оптимальные параметры для применений в фотонике и фотовольтаике. Слои и многослойные структуры на основе наноструктурированного кремния и органометаллических перовскитов являются особенно перспективными для применения в устройствах солнечной энергетики. Практическое использование разработанных методов теоретического анализа оптических свойств таких структур также вносит весомый вклад в развитие технологии создания солнечных элементов нового поколения.

Личный вклад автора. Принимал участие во всех основных этапах исследовательской работы, начиная с проведения экспериментов по получению образцов, измерений оптических и электрических характеристик, а также построению теоретических моделей. Исследовательские работы проводились в КазНУ им аль-Фараби, а также в течение 2-х зарубежных стажировок в

г. Москве, Россия (МГУ им. Ломоносова, 2018 г.) и в г. Валенсия, Испания (Институт Материаловедения Университета Валенсии, 2018 г.).

Апробация работы. Результаты исследований, приведенные в данной работе, докладывались и обсуждались:

– на Международных конференции «International Conference Recent Advances in Photovoltaics: Novel materials and device concepts for flexible and thin-film solar cells» (Bukhara, Uzbekistan 2016, 28 September -1 October);

– на Международных конференции «International Conference and Exhibition on Renewable Energy Technologies», (Islamabad, Pakistan 2016);

– на Международных конференции «VI Международный Симпозиум по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур», (Москва, Россия 2017).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Публикации Основные результаты работы представлены в 10 научных публикациях, из которых 4 статей в рейтинговых журналах с ненулевым импакт фактором: «The journal of physical chemistry letters» (импакт-фактор 7,329), «Semiconductors», «Technical Physics Letters», «Письма в ЖЭТФ» 1 статья в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 5 работ в материалах международных конференции.

Связь темы диссертации с планами научных работ. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательского гранта, финансируемого КН МОН РК: «Формирование и стабилизация эффективных тонкослойных перовскитных солнечных элементов с гетеропереходной инвертной структурой» (шифр AP05130083/ГФ5, на 2018-2020 гг.) и «Создание и исследование новых высокоэффективных солнечных элементов на основе органометаллических перовскитов» (шифр 3079/ГФ4, на 2016-2018 гг.).

Объем и структура диссертации. Диссертация написана на 115 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 76 рисунков и 5 таблиц. Список использованных источников включает 140 наименований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Методы получения и свойства кремниевых структур для оптоэлектронных применений

1.1.1 Общие сведения о кремнии и наноструктурах

Кремний (*Si*) один из важнейших элементов в современной микро- и оптоэлектронике благодаря набору положительных свойств. Кремний составляет около трети земной коры, обладает инертностью, выдерживает высокие температуры, является основным компонентом электронных приборов. На поверхности *Si* при высоких температурах формируется диэлектрический оксид SiO_2, выполняющий функции изоляции. Элементы III и V групп могут быть использованы для легирования кристаллического кремния (c-Si). Элементы группы III выступают в качестве акцепторных примесей, элементы V группы – донорной. Это позволяет контролировать концентрацию носителей заряда в широком диапазоне от 10^{10} до 10^{21} $см^{-3}$. Области легирования с дырочной или электронной проводимостью, являющиеся основой интегральной схемы, могут иметь микронные размеры благодаря высокому коэффициенту диффузии кремния и легирующих примесей.

В настоящее время развитие полупроводниковой опто- и микроэлектроники в значительной степени связано с использованием нанотехнологий [1]. При этом становится возможным управлять физическими свойствами наноструктур, в том числе на основе кремния, за счет так называемых размерных эффектов, а также за счет управления состоянием поверхности нанообъектов. Среди наноструктур принято выделять так называемые квантовые точки, квантовые нити и квантовые ямы, для которых вследствие квантового размерного эффекта (КРЭ) происходит изменение электронных свойств полупроводника [2].

Полупроводниковые нитевидные структуры, или нанонити, привлекают большой интерес исследователей в качестве перспективного материала для устройств наноэлектроники [3, 4], фотоники [5], энергетики [6, 7] и биомедицинских целей [8, 9], а также как объекты фундаментальных исследований в науках о материалах.

Впервые о получении полупроводниковых нанонитей было сообщено около 50 лет назад Вагнером и Эллисом, вырастившим кремниевые стержни с диметрами в наноразмерном диапазоне [10, 11]. Кинетические и термодинамические свойства кремниевых наностержней были также подробно изучены группой Гиваргизова [12] в 1970-х годах. Затем в области исследования одномерных структур наступило некоторое затишье до конца 1980-х гг., когда группа под руководством Хирумы в компании Hitachi (Япония) начала разрабатывать технологию получения нанонитей на полупроводниковых соединениях AIII-BV с размерами менее 100 нм и длиной в диапазоне несколько десятков микрон [13, 14]. В конце 1990-х гг. исследовательская группа Либера предприняла несколько различных попыток по развитию контролируемого роста

структур нанонитей [15]. Параллельно в группе Самуэльсона были начаты исследования нанонитей на полупроводниковых соединениях AIII-BV с основным упором на использовании эпитаксиального рост и формирование эпитаксиальных наноструктур [16, 17].

Такой интерес обусловлен тем, что нанонити дают возможность получить одномерную упорядоченную наноструктуру для создания новых комбинаций гетеропереходов с резкими границами, в том числе материалы с большим несоответствием параметров решетки. Особенно актуальным является выращивание таких структур на Si и их дальнейшая интеграция с кремниевой технологией. Оптические свойства кремниевых нанонитей (SiNWs) сильно отличаются от таковых у объемного c-Si. Фундаментальной причиной состоит в малых размерах нанонитей, меньше длины волны видимого или инфракрасного (ИК) излучения. В современной литературе, посвященной формированию и исследованию подобных структур, описаны разные методы получения SiNWs на основе использования одного из двух подходов формирования: снизу-вверх или сверху-вниз.

1.1.2 Механизмы формирования кремниевых нанонитей

Метод «пар-жидкость-твердое тело» (vapor-liquid-solid growth, VLS) – широко используемый способ получения SiNWs [12].

В этом методе расплавляются наночастицы металла, например золота, которые действуют как катализатор роста нанонитей. Для применения SiNWs устройствах важны кристаллическая структура, свойства на границе раздела SiNWs и подложки, геометрия, концентрация примесей, оксидная оболочка нитей. SiNWs обычно, выращивались с помощью VLS с использованием химического осаждения из паровой фазы [18], импульсного лазерного осаждения [19], электрохимического осаждения или переноса пара при высоких давлениях и температурах. Также в последнее время применяется выращивание структур кремниевых нанонитей методом молекулярно-лучевой эпитаксии [20, 21].

В первых экспериментах в 1960-е годы по получению SiNWs методом VLS получись нити диаметром от 100 нм до 100 мкм [12]. На сегодня величины диаметров, получаемых нанонитей, лежат в диапазоне от нескольких до сотен нанометров и определяются размерами наночастиц металла-катализатора. В полученных из VLS нанонитях следует также учитывать фактор загрязнения SiNWs каталитическими частицами. Даже минимальные концентрации золота в значительной степени влияют на свойства нитей. Это условия требует контролировать концентрации золота диффундирующих в нити и подложку. Поэтому необходимо понять, в какой степени атомы золота диффундируют в нити [22].

Кремниевые нанонити, выращенные методом VLS, отличаются высокой степенью качества, но требуют использования опасных силановых газов при высокой температуре. Таким образом, можно подчеркнуть следующие минусы этого метода:

– загрязнение катализатором (Au),
– неравномерное распределение легируемого элемента,
– проблема (вертикального) эпитаксиального роста нанонитей,
– экономический фактор.

Другой подход к формированию SiNWs – металл-индуцированное химическое травление (МИХТ), впервые о котором было сообщено в 1997 году. Пористые кремниевые наноструктуры были получены с помощью травления кремниевой подложки, покрытой слоем алюминия в растворе, содержащем HF, HNO_3, и H_2O. Время роста, необходимое для формирования пористого кремния было существенно снижено благодаря наличию алюминиевой пленки на поверхности кремния [23]. Детально МИХТ был исследован Ли и Боном, обнаружившими, что тонкий слой благородного металла (Au, Pt или сплав Au/Pd), напыленный на поверхность кремния, катализирует травление кремния в растворе HF, H_2O_2, формируя прямые колоннообразные поры в глубь подложки [24].

МИХТ – это простой и недорогой метод изготовления SiNWs с контролируемым легированием. Суть метода заключается в неравномерном травления кремниевой подложки в водных растворах кислот. Подложки катализируются осаждением на их поверхность металлических наночастиц. Одно из преимуществ этого метода заключается в низкозатратности, т. к. используются только методы химической обработки. Стоит отметить, что характер проводимости и кристаллографического строения исходных подложек при формировании SiNWs методом МИХТ дублируются. В результате это может быть использовано для гибкого управления электронными и оптическими свойствами SiNWs. Процесс МИХТ проводится в два этапа. Первый этап – покрытие металлом кремниевой положки методами химического или физического осаждения. Второй этап – катализируемое металлическими частицами травление кремниевой подложки.

На первом этапе МИХТ наночастицы Ag осаждаются на поверхности кремниевой пластины путем погружения пластин в водный раствор нитрата серебра ($AgNO_3$) и плавиковой кислоты (HF) в объемном соотношении 1:1 на короткое время. Морфология, образующихся наночастиц, строго зависит от времени погружения. Обычно кремний под тонкой металлической пленкой растворяется быстрее, чем без металлического покрытия. В результате частицы металла погружаются в кремниевую подложку, генерируя поры и кремниевые нити [25]. Металлические частицы или пленки осаждаются на поверхности SiNWs до химического травления для повышения растворения кремния. Эта металлизация осуществляется с помощью различных методов, таких как распыление [24], термическое испарение [26], электрохимическое осаждение [25] или химическое осаждение в растворе HF [27].

На втором этапе проводиться травления покрытых наночастицами Ag кремниевых пластин в растворе HF и перекиси водорода в соотношении 10:1 при комнатной температуре. При этом время травления и концентрации раствора

определяют свойства SiNWs. После погружения в раствор с частицами металла поверхность *Si* покрывается изолированными и почти сферическими наночастицами Ag. Более длительное время осаждения, более высокие температуры раствора или большие концентрации $AgNO_3$ увеличивают охват покрываемой поверхности, существенно увеличивая поверхностную плотность и в меньшей степени размер наночастиц. При этом с помощью контроля морфологии структур можно управлять различными оптическими свойствами материала, что является актуальным при создании оптических/фотонных устройств, таких как, например, солнечные батареи.

Этапы образования нанонитей методом МИХТ представлены на рисунке 1.1. Этапы на рисунке соответствуют цифрам:

1. Восстановление окислителя в области, покрытой металлом, происходит быстрее, вследствие катализа реакции частицами металла.

2. Снижение диффузии окислителя через металл приводит к генерированию дырок и их инжекции в *Si* на границе с металлом.

3. Происходит окисление *Si* дырками и его растворение в HF на границе *Si* и частиц металла. Побочные продукты реакции в растворе HF движутся за счет диффузии вдоль границы раздела *Si*/металл.

4. В областях, покрытых частицами металла, концентрация дырок значительно больше. Это приводит к ускоренному травлению Si, контактирующего с металлом, в сравнении с непокрытыми областями кремниевой пластины.

5. Не все дырки поглощаются на границе *Si*/металл, если скорость их инжекции в кремний невысокая. Тогда происходит диффузия дырок из участков, покрытых металлом, в области без металла либо к стенкам пор. Это приводит к травлению участков кремниевой пластины, не покрытых частицами металла. В этом случае формируется микропористая структура такая же, как получаемая в методе электрохимического травления [28].

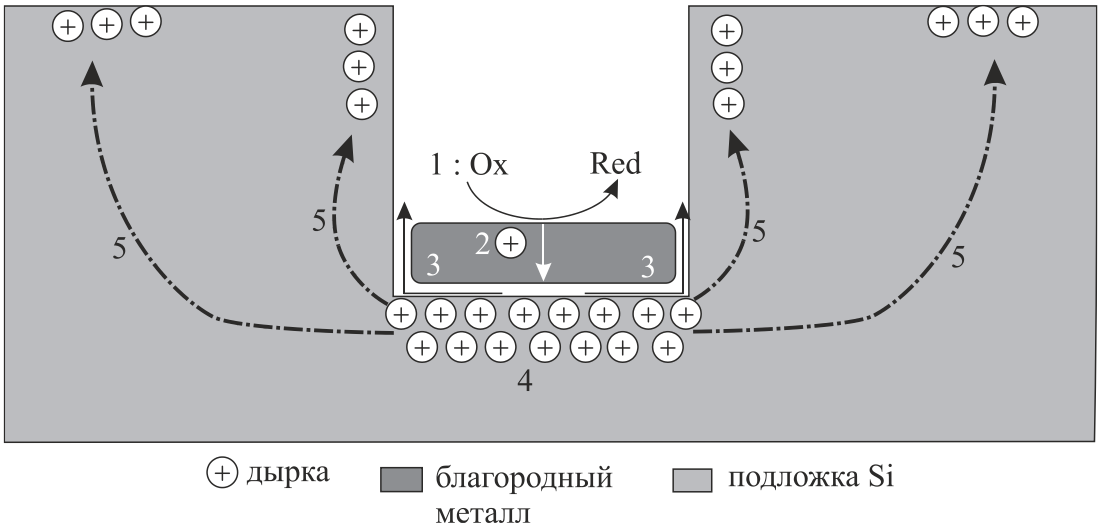


Рисунок 1.1 – Схема процесса образования наноструктур при МИХТ [28]

Таким образом, существует возможность реализации однородных и воспроизводимых на больших площадях ансамблей SiNWs, путем химического травления *Si* пластин. Различные структурные модификации SiNWs могут быть получены путем изменения кристаллографической ориентации пластины кремния и режимов травления. SiNWs могут быть либо прямыми, перпендикулярными к поверхности пластины с предпочтительной кристаллографической ориентацией [100] при использовании исходных *Si* пластин (100) или зигзагообразными с различной ориентацией между [111] и [100] при использовании исходной *Si* пластины (111). Процесс травления в кислотной атмосфере является сильным экзотермическим процессом, тем самым существенно нагревая травильный раствор. Это неизбежное повышение температуры процесса, скорее всего, отвечает за изменения в направлениях травления в течение времени, тем самым способствуя самоорганизованному образованию зигзагообразных SiNWs.

1.1.3 Оптические свойства кремниевых нанонитей

Изучение оптических свойств нанокристаллических структур на основе кремния является одной из ключевых задач материаловедения, потому что перспективы применения именно кремниевых наноматериалов огромны. Кремниевые нанонити, полученные МИХТ проявляют уменьшенное полное отражение в области от 250 до 1150 нм в сравнении с c-Si (рисунок 1.2). Отражение уменьшается в связи с сильным поглощением в нанонитях, приводящим к локализации света в SiNWs [29]. Этот эффект усиливается с увеличением длины нитей, что показан на рисунках 1.2а и 1.2б. В диапазоне от 280 нм до 370 нм для образцов с малой длиной нанонитей проявляются пики отражения характерные для c-Si (рисунок 1.2а). С увеличением длины нитей эти пики становятся почти не различимыми (рисунок 1.2б). Это свидетельствует о влиянии подложки c-Si на спектры отражения, уменьшающееся с увеличением толщины SiNWs. Такой низкий коэффициент отражения потенциально интересен для фотоэлектрических приложений, где желательно поглощение солнечного света в как можно более тонких слоях *Si* [30]. Кремниевые наноструктуры могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в солнечных элементах [31].

Огромный интерес научного сообщества к фотолюминесценции (ФЛ) наноструктур на основе *Si* начался после обнаружения Л. Кэнэмом в 90-х годах сильной видимой ФЛ в пористом кремнии [32]. Данное явление объясняется КРЭ в нанокристаллах кремния размерами менее 10 нм, в результате чего сдвигается край поглощения с 1,1 эВ до 2-2,5 эВ, а также возрастает сила осциллятора оптических переходов [33]. В настоящее время существует потребность создания «кремниевого диода» или даже – «кремниевого лазера». В этом отношении важно преодоление двух основных ограничений объемного c-*Si* [34], а именно: 1) ширина запрещенной зоны расположена в инфракрасной области спектра; 2) длительные времена жизни ФЛ, которые связаны с непрямозонной природой

запрещенной зоны кремния. Поэтому, хотя пока не существует «кремниевого лазера», различные светоизлучающие устройства на основе Si уже продемонстрированы [35]. Так работе [36] сообщается об электролюминесценции кремниевых квантовых точек, которые в сочетании с фотонным кристаллом были использованы в качестве основы для светодиода. При этом, в устройствах из кремниевых нанокристаллов, по-видимому, нельзя устранить ограничение непрямозонного характера оптических переходов [37, 38]. Этот факт особенно важен, потому что длинные времена жизни ФЛ подразумевают низкие скорости затухания излучения, приводя к низкому квантовому выходам при больших энергиях возбуждениях, что затрудняет разработку кремниевых светоизлучающих устройств.

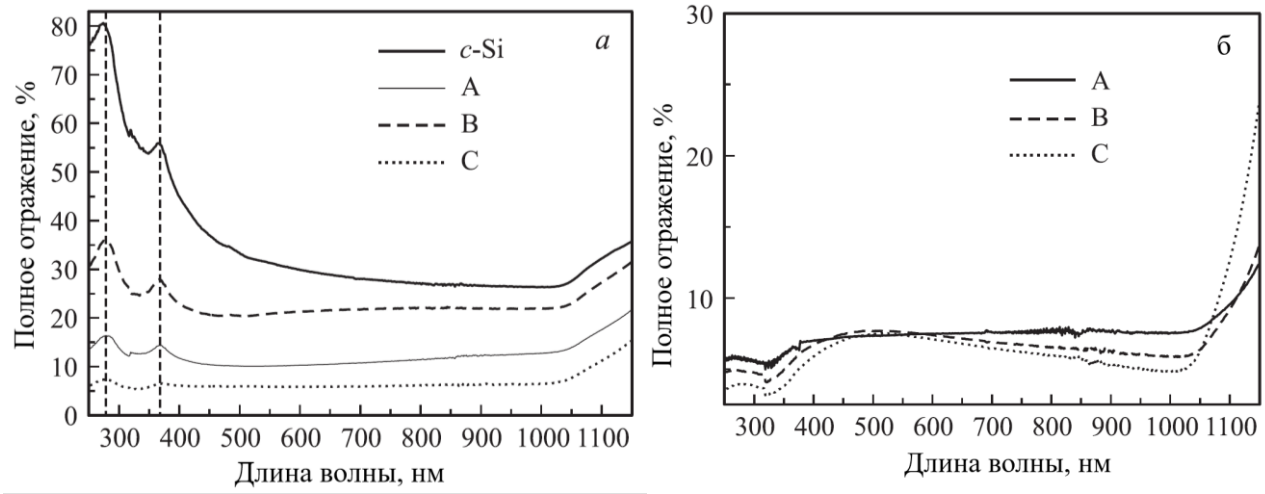


Рисунок 1.2 – Спектры полного отражения: (а) исходных пластин c-Si (жирная сплошная линия) и слоев SiNWs с толщиной слоя 0,2-0,4 мкм вертикальные пунктирные линии показывают положение пиков прямозонного перехода в кремнии; (б) слоев SiNWs с толщиной слоя 1,5-2 мкм. A, B и C указывают на различные подложки c-Si [39]

При комнатной температуре ФЛ SiNWs образцов, полученных с помощью МИХТ с использованием Si пластин различного уровня легирования, можно увидеть невооруженным глазом. На рисунке 1.3 показан типичный спектр ФЛ SiNWs [34]. В отличие от подложки c-Si нанонити имеют интенсивную ФЛ с максимумом 1,12 мкм. Интенсивность ФЛ растет даже для образцов с микронной толщиной слоя нанонитей (рисунок 1.3). Происхождение видимой ФЛ в SiNWs, полученных методом МИХТ, можно отнести к нанокристаллам на поверхности нитей, для которых реализуются условия КРЭ.

Типичные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для подложек c-Si и выращенными на них SiNWs различной длины представлены на рисунке 1.3. Для возбуждения использовалось излучение с длиной волны 1,064 мкм, слабо поглощаемое кремнием. Это объясняет увеличение интенсивности КРС с увеличением толщины подложек c-Si. Форма спектров КРС определяется длиной волны возбуждения.

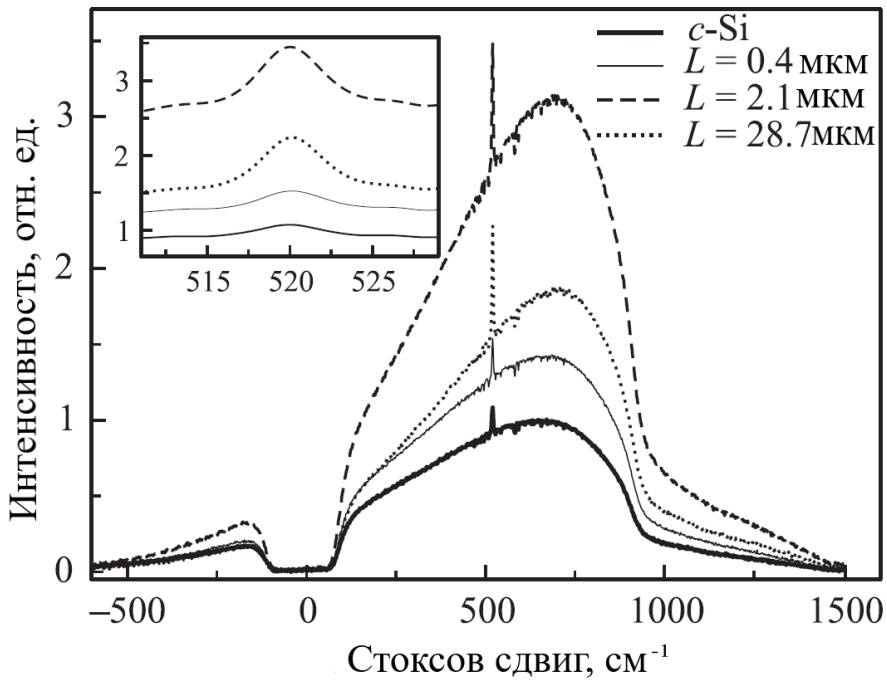


Рисунок 1.3 – Спектры ФЛ и КРС подложки c-Si (сплошная линия) и со слоями SiNWs с различной длиной нитей. На вставке представлены участки спектров в области стоксовой компоненты КРС [39]

На рисунке 1.4а показана зависимость интенсивности КРС от толщины SiNWs в сравнении с подложками c-Si. Интенсивность КРС логарифмически увеличивается с длиной нанонитей. Логарифмический рост объясняется сильным рассеянием возбуждающего сигнала в нанонитях. Сильное рассеяние приводит к диффузионному характеру пропускания излучения, которое можно интерпретировать проявлением эффекта частичной локализации света в неоднородной среде [40].

Нормированные по сигналу подложки c-Si интенсивности ФЛ SiNWs разной толщины представлены на рисунке 1.4б. Интенсивность SiNWs увеличивается в сравнении с подложками c-Si. Максимальное усиление ФЛ наблюдается для образцов с толщиной нитей 2–3 мкм. Дальнейшее уменьшение интенсивности ФЛ связано с утончением нитей и увеличением пористости при их длительном химическом травлении. Это приводит к росту безызлучательной рекомбинации на поверхности SiNWs. Однако интенсивности ФЛ все равно больше таковых, чем у подложек c-Si, что свидетельствует о низком уровне безызлучательной рекомбинации. Из-за сильного рассеяния света генерация фотовозбужденных носителей в SiNWs значительно возрастает в сравнении с подложками c-Si [39].

Интенсивная видимая ФЛ пористых сильно легированных образцов, полученных методом МИХТ, похожа на ФЛ наблюдаемую у высоко пористых образцов пористого кремния из сильно легированных, но невырожденных пластин кремния p-типа [41]. Это означает, что наноструктуры, сформированные методом МИХТ, могут быть очень похожи на высоко пористые образцы

пористого кремния (ПК). При этом следует иметь в виду, что с помощью МИХТ может быть получено большое разнообразие микроструктур в зависимости от исходного типа пластин и условий травления.

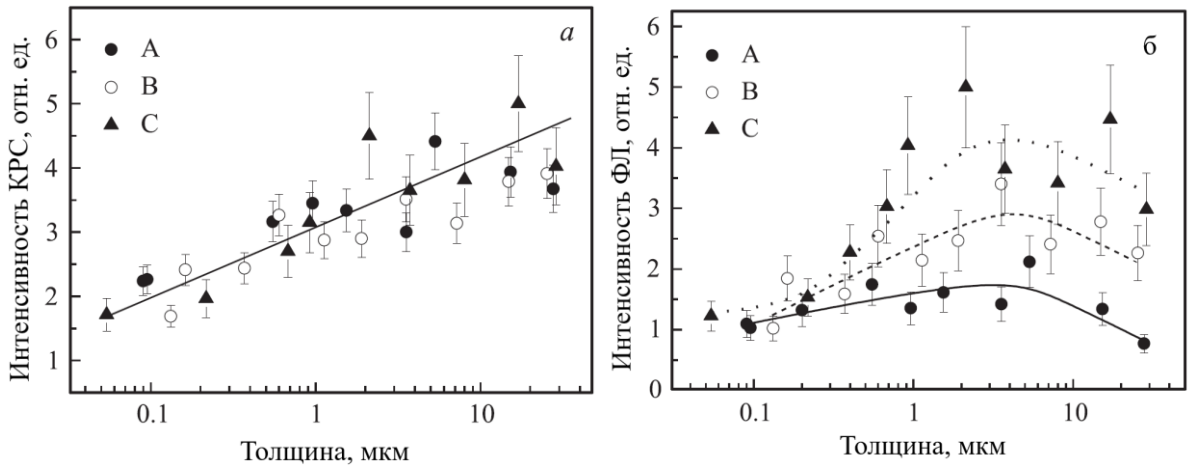


Рисунок 1.4 – (а) нормированные от величины сигнала c-Si интенсивности КРС SiNWs при различной толщине нитей; (б) нормированные от величины сигнала c-Si интенсивности ФЛ SiNWs при различной толщине нитей; A, B и C указывают на различные подложки c-Si [39]

1.1.4 Квантовый размерный эффект в кремниевых структурах

С уменьшением размеров твердого тела в одном или более геометрических размерах до сравнимых с длиной волны де-Бройля электронов и дырок оптоэлектронные свойства такого тела изменяются. Связано такое изменение с ограничением движения носителей заряда [2, 42]. Данный размерный эффект носит названия квантового размерного эффекта, т. к. изменение свойств имеет квантово-механическую природу. КРЭ можно объяснить основами квантовой механики, а именно корпускулярно-волновым дуализмом. В соответствии с ним любая движущая частица (например, электрон) является одновременно и волной, называемой волной де-Бройля, длина которой дается выражением [42]:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e}, \qquad (1)$$

где λ_e – длина волны де-Бройля, h = 6,67*10^{-34} Дж/с – постоянная Планка, p_e – импульс частицы.

В полупроводниках и металлах значение λ_e порядка 10^{-5} см. Если размеры твердого тела сравнимы с λ_e, то из-за отражения волны де-Бройля от границ возникает стоячая волна, и, следовательно, появляется добавочная энергия.

В зависимости от того насколько ограничено распространение волны де-Бройля различают следующие случаи:

– 3D объекты, в которых нет ограничений, и нет КРЭ.

– 2D объекты, или, так называемые, квантовые ямы, в которых ограничение есть по 1-му направлению. Это тонкие слои и пластины.

– 1D объекты, или, так называемые, квантовые нити и проволоки. Для них движение носителей ограничено по 2-м направлениям. Это нитевидные кристаллы, атомные цепочки.

– 0D объекты, или, так называемые, квантовые точки. Для них движение носителей ограничено по всем 3-м направлениям. Это нанокристаллы, малые частицы и атомные кластеры.

Рассмотрим КРЭ на примере 2D объекта, квантовой ямы. Пусть электрон с эффективной массой m^*_e помещен в квантовую яму шириной d с бесконечно высокими стенками, так что его движение ограничено по координате z (рисунок 1.5). При отражении волны де-Бройля от стенок ямы возникают стоячие волны описываемые соотношением [42]:

$$\frac{1}{2} n\lambda_e = d, \tag{2}$$

где n = 1,2,3,…. В этом случае величина квазиимпульса в направлении z квантуется (так называемое, вторичное квантование).

Квантово-размерная добавка к энергии частицы в этой системе дается выражением [42]:

$$\Delta E_e = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* d^2} n^2, \tag{3}$$

где n – натуральной число, соответствует номеру уровня размерного квантования, а величина ΔE называется энергией размерного квантования. В полупроводниковом материале КРЭ проявляется в увеличении энергии носителей заряда и ширины запрещенной зоны пропорционально $1/d^2$.

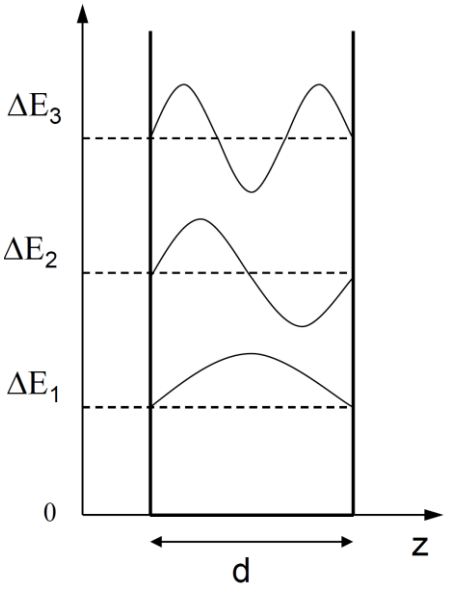


Рисунок 1.5 – Схематичное изображение квантовой ямы [42]

Таким образом, если в размеры кремниевых наноструктур сравнимы с длиной волны де–Бройля носителей заряда, их оптоэлектронные свойства будут меняться из-за КРЭ, что проявляется в виде увеличения ширины запрещенной зоны (рисунок 1.6а). Для кремния КРЭ следует учитывать при размерах нанокристаллов менее 10 нм (рисунок 1.6б). Такие размеры достижимы для пористого кремний и не характерны для SiNWs.

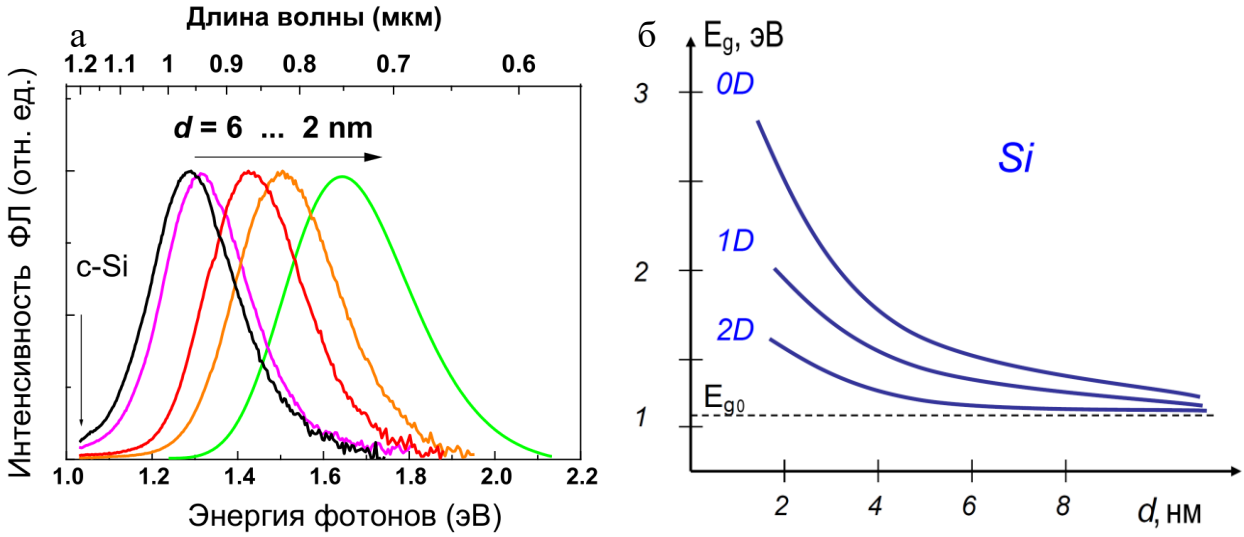


Рисунок 1.6 – (а) Спектры фотолюминесценции нанокристаллов Si разного размера, (б) увеличение ширины запрещённой зоны кремния вследствие КРЭ [42]

1.1.5 Теоретические подходы к описанию оптических свойств кремниевых наноструктур

Состоящие их двух или более сред с разными диэлектрическими проницаемостями и формами системы называются твердотельными гетеросистемами (ГС). ГС можно рассматривать как однородную оптическую среду, если характерные размеры структурных элементов намного меньше длины волны излучения. Свойства такой системы описываются эффективной диэлектрической проницаемостью, ε_{eff}, комплексной величиной. Из значения ε_{eff} можно найти эффективный показатель преломления среды. Условие размеров элементов меньших длины волны излучения называют электростатическом приближением. Это означает, что можно использовать методы применимые для электростатики, т. е. электрическое поле в ГС можно рассматривать как постоянное. В таких условиях можно ввести эффективную диэлектрическую проницаемость среды, которая различна для различных поляризаций света, т. е. обладает анизотропией, даже в случае, если показатели преломления (и диэлектрические проницаемости) сред, из которых состоит периодическая среда, изотропны. В подобной периодической среде для сред, где применимо электростатическое приближение, наблюдается двулучепреломление, которое носит название двулучепреломления формы [42].

Эффективной диэлектрической проницаемости ГС определяется соотношением [42]:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle} \tag{4}$$

где $\langle \vec{E} \rangle$ и $\langle \vec{D} \rangle$ – средние по объему значения вектора напряженности электрического поля и электрической индукции, соответственно.

Отличие поля в каждой компоненте среды от среднего поля во всей системе описывается фактором поля [42]:

$$\theta_i = \frac{\langle \vec{E_i} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle} \tag{5}$$

где $\langle \vec{E_i} \rangle$ – среднее значение вектора напряженности электрического поля в каждой из компонент.

Эффективную диэлектрическую проницаемость многокомпонентной ГС описывается выражением [42]:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j \theta_j \left(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j \right) = 0 \tag{6}$$

где N – количество компонент ГС, f_i – фактор заполнения каждой из компонент.

Уравнение (6) является базовым в рамках концепции эффективной диэлектрической проницаемости. Различные модели эффективной среды используют дополнительные предположения и приближения относительно формы включений и свойств фаз.

Существуют два основных приближения ГС в теории эффективной среды. В матричная ГС состоит из основной компоненты – среда-матрица, в которой присутствуют элементы среды-включения. В статической ГС все компоненты системы равноправны.

Формула Максвелла-Гарнета описывает эффективную диэлектрическую проницаемость матричной ГС с учетом возможного взаимодействия (взаимной поляризации) включений [42]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \tag{7}$$

где индексы 1 и 2 соответствуют матрице и включениям.

Для описания эффективной диэлектрической проницаемости статистической ГС с включениями эллипсоидальной формы используется обобщенная формула Бруггемана [43]:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j \frac{(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j)}{\varepsilon_{eff} + L_j(\varepsilon_j - \varepsilon_{eff})} = 0, \quad (8)$$

где L_j – фактор деполяризации, определяющий локальное электрическое поле в области *i*-ой фазы.

Метод характеристических матриц описывает свойства структур, состоящих из слоев. Система в таком методе разделяется на слои, каждый из которых описываются матрицей M_i. Произведение таких матриц каждого слоя описывает свойства всей системы (рисунок 1.7).

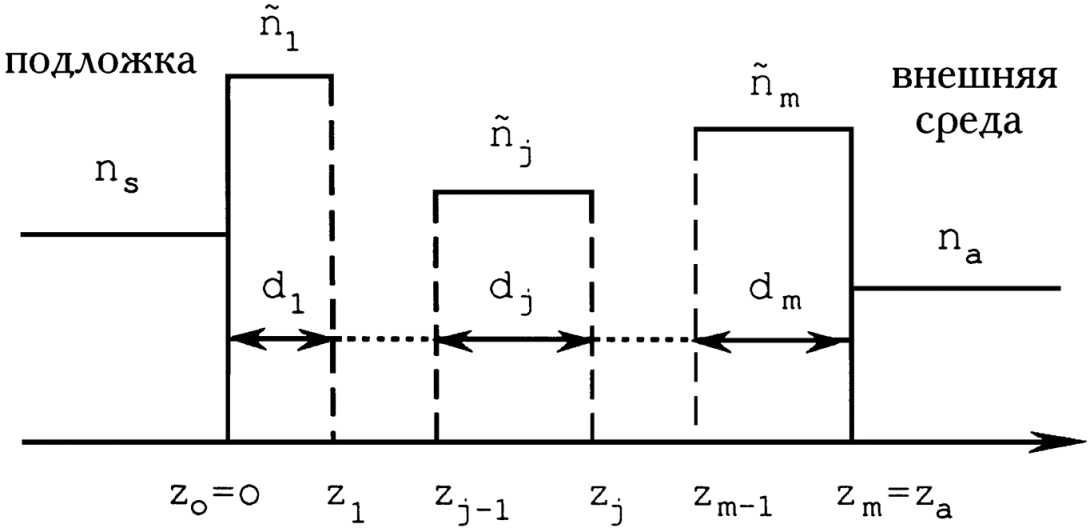


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение разбиения плёнки на *m* слоёв [42]

1.2 Методы получения и свойства тонкослойных структур на основе органометаллических перовскитов

1.2.1 Общие сведения об органометаллических перовскитах (ОМП)

Перовскитами называются композитные материалы с составом ABX_3. В этом соединении A и B – катионы разного размера, X – анион. В ОМП в качестве катиона A – органической соединением, например, метиламмоний ($CH_3NH_3^+$), формамидиниум, аниона X – галоген йод, бром или хлор, катиона B – свинец или олово. Наиболее перспективны соединения типа $CH_3NH_3PbI_3$ со свинцом в качестве катиона B. Кристаллическая структура перовскита изображена на рисунке 1.8. Видно, что анионы образуют октаэдрические пустоты, в которых расположены катионы меньшего размера B. В центре кубической решетки расположен катион A большего размера.

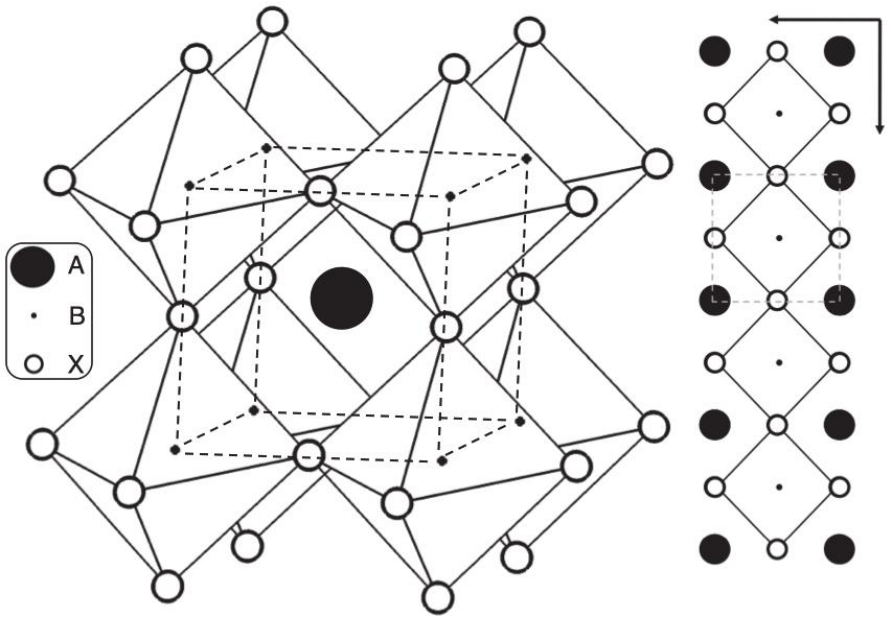


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение кристаллической структуры ОМП с общей формулой ABX_3 [44]

Кристалл перовскита имеет кубическую или псевдокубическую решетку. Для идеальной кубической ячейки расстояние A–X должно быть в $\sqrt{2}$ раз больше, чем B–X, т. е.

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X). \quad (9)$$

Но поскольку реальный перовскит не имеет идеальной кубической формы, это условие заменяется более общим:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X), \quad (10)$$

где t – фактор толерантности Гольдшмидта, который учитывает искажение структуры. Для реальных структур t должен быть в диапазоне 0,8–1,0. Если фактор толерантности выйдет за эти пределы, структура решетки перестает быть перовскитной.

ОМП при высокой температуре имеют кубическую решетку. С понижением температуры тип решетки меняется сначала на тетрагональный, затем – на орторомбический. Так, перовскит $CH_3NH_3PbI_3$ имеет кубическую решетку при температуре выше 330 K, в то время как $CH_3NH_3PbBr_3$ – выше 236 K. С дальнейшим понижением температуры тип решетки перовскита меняется на орторомбический, 161 K – для йодистого перовскита и 150 K – для бромистого перовскита [44].

Кристаллическая структура перовскита названа в честь одноимённого минерала $CaTiO_3$, обнаруженного в 1893 году в Уральских горах Густавом Розе и названого в честь русского минеролога графа Л. А. Перовского. Метал-галогениды на основе свинца и олова были синтезированы ещё в 1893 году [45],

однако кристаллографические исследование определившие перовскитную структуру материала были проведены лишь полвека спустя [46].

Предтечей перовскитных солнечных элементов являются сенсибилизированные красителем солнечные элементы (СЭ). Органические красители обладают хорошим оптическим поглощением в видимом спектре излучения. Поглощение фотона молекулой красителя ведет к переносу электрона со стабильного в возбужденное состояние молекулы. Коэффициент и спектр поглощения молекул красителя делают их отличными поглотителями для фотовольтаического применения. Однако фотовозбужденные электроны в них неподвижны, поэтому толстые слои красителей не могут применяться в солнечных элементах.

Для решение этой проблемы электрон должен быть доставлен с возбужденного состояния молекулы красителя в материал, в котором электрон подвижный. Оксиды металла с большой шириной запрещенной зоны – подходящий материал для переноса электронов. Молекулы красителя могут покрывать поверхность оксидов металла.

Перенос подвижного носителя заряда в непроводящий материал называется инжекцией. Фотовозбужденный электрон в красителе может инжектироваться в проводящую зону оксида металла, если энергия фотовозбужденного электрона больше или равна зоне проводимости оксида металла. Перенос возбужденного электрона из молекулы красителя при энергии фотона меньше ширины запрещенной зоны оксида металла называется сенсибилизацией оксида металла. Сенсибилизация означает, что оксид с большой шириной запрещенной зоны становится фоточуствительным к фотонам с меньшей энергией. Обычно для переноса электронов из красителя применяется анатазная фаза оксида титана TiO_2 [47]. Ширина запрещенной зоны анатаза различается в промежутке от 3,2 эВ до 3,4 эВ и зависит от технологии изготовления. Край зоны поглощения анатаза приходится на длину волны 370-380 нм.

Инжекцию возбужденного электрона из красителя в зону проводимости TiO_2 можно описать выражением:

$$S^* \rightarrow S^+ + e^-_{TiO2}, \qquad (11)$$

где S^* и S^+ соответствуют возбужденному и заряженному состоянию молекулы красителя. Подвижность электрона в TiO_2 примерно 1 $см^2/(В{\cdot}с)$, т. е. инжектированные электроны могут хорошо переноситься в TiO_2.

Первый солнечный элемент на основе ОМП представлял собой сенсибилизированный красителем элемент, в котором в качестве красителя использовался перовскит $CH_3NH_3PbI_3$ [48]. Перовскит в этих элементах был погружен в окислительно-восстановительный электролит, что сильно вредило их производительности и стабильности. Производительность таких элементов была невысокой – 3,8 %. Такая система $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ была также и не стабильной, теряла свои характеристики в течение суток во внешней атмосфере. Причина

была в диссоциации перовскита в жидком электролите. Решением данной проблемы стало использование твердого дырочного транспортного материала вместо электролита. Отказ от жидкого электролита повысил производительность СЭ на основе ОМП до 10% [49, 50]. На данном этапе перовскитные ячейки копировали структуру сенсибилизированных красителями солнечных элементов.

Ситуация с СЭ на основе ОМП изменилась после работы показавшей, что замена TiO_2 на Al_2O_3 дает такой же коэффициент полезного действия (КПД), если не лучше. Идея была в том, что перовскит сам по себе может проводить электроны и дырки. Соединения МГП выполняют функцию как поглотителя света, так и биполярного транспортного материала носителей заряда, электронов и дырок. Это позволило перейти в дальнейшем к планарным солнечным элементам. Все этапы эволюции солнечных элементов на основе органометаллических перовскитов можно увидеть на рисунке 1.9.

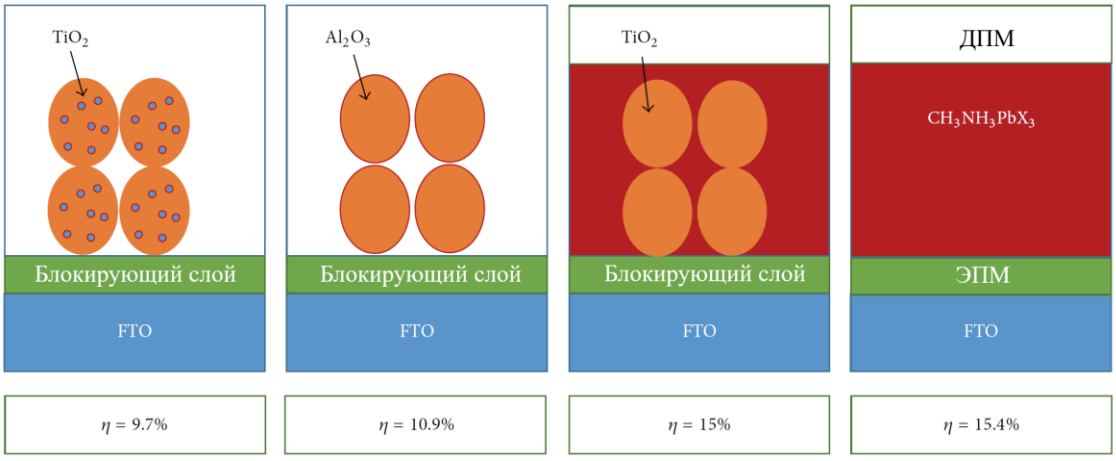


Рисунок 1.9 – Эволюция структуры солнечных элементов на основе ОМП от мезопористых структур с TiO_2 до планарных со слоями с избирательной проводимостью [51]

Одной из важных проблем является деградация перовскитных солнечных элементов. Влага является основной проблемой при создании перовскитных солнечных элементов. Под воздействием воды происходит гидролиз МГП на соединения PbI_2 и CH_3NH_3I. Затем раствор CH_3NH_3I легко разлагается в CH_3NH_2 и HI. Кроме того, HI реагирует с молекулярным кислородом, образуя I_2 и H_2O. Однако существуют другие реакции деградации в перовскитной пленке при условии влажности. Сочетание молекулярного кислорода и света также может привести к деградации $CH_3NH_3PbI_3$ перовскита. Под воздействием света и сухого воздуха фотогенерированные электроны в $CH_3NH_3PbI_3$ реагируют с молекулярным кислородом.

1.2.2 Методы получения органометаллических перовскитов

ОМП синтезируются следующими основными методами: осаждение в вакууме их паровой фазы, центрифугирования, двухступенчатое осаждение и

структурирование пленки. Самым распространенный используемый метод – одноступенчатое центрифугирование. Хотя этот метод имеет недостатки: сложность контроля свойств пленки (морфология, толщина, однородность), проблема поиска подходящего растворителя для органической компоненты и неорганической одновременно. Вакуумное испарение позволяет получать пленки перовскита высокого качества с точным контролем толщины и других свойств. Однако такая технология имеет большие требования к оборудованию, что ограничивает ее использование. Осаждение из растворов уменьшает стоимость конечного устройства. Так как компоненты часто растворимы в обычных растворителях, центрифугированием можно получать ОМП различного состава.

На рисунке 1.10 представлены этапы метода осаждения центрифугированием. Избыток раствора выделяется во время вращения. Осушение ОМП во время испарения растворителей приводит к его кристаллизации.

Если представить раствор ОМП ньютоновской жидкостью, толщина пленки будет зависеть от времени следующим образом:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta}h^3 - \varphi, \tag{12}$$

где ω – угловая скорость вращения (рад/с), ρ – плотность раствора (кг/м^3), η – динамическая вязкость раствора (кг/(м·с)) и φ – скорость испарения (м/с).

Можно предположить, что скорость испарения не зависит от размеров и времени вращения. Тогда можно ее можно описать выраженеим:

$$\varphi = k_g(C_i^v - C_v^0), \tag{13}$$

где C_v^i и C_v^0 – концентрации растворителя на поверхности и в паровой фазе, соответственно, и k_g – коэффициент массопереноса.

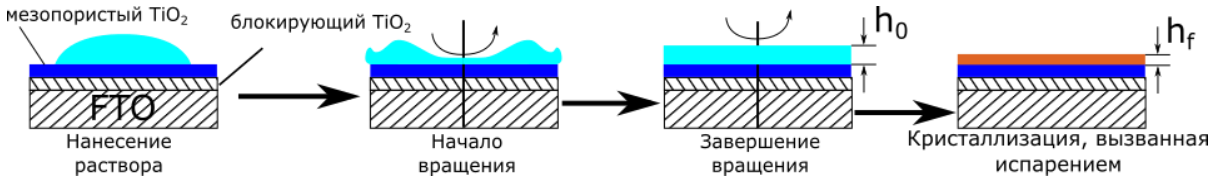


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение типичных стадий процесса центрифугирования (h_0 и h_f – толщины мокрой и высушенной пленки, соответственно)

Главным фактором в одноступенчатом осаждении из растворов, влияющим на свойства пленок перовскита является выбор подходящего растворителя. Хороший растворитель должен растворять органические иодиды аммония, но плохо растворять само соединение перовскита. Например, иодид

свинца не растворяется в бутиламмоние йодида/толуола. В то время как 2-пропанол хорошо растворяет органические йодиды аммония и сами слои перовскита. Чтобы растворитель соответствовал обоим требованиям применяют смеси растворителей.

На рисунке 1.11 схематически показаны процедуры покрытия одноступенчатым методом. Для одноступенчатого покрытия $CH_3NH_3PbI_3$ раствор N,N-диметилацетамид (ДММА), содержащий эквимолярное количество CH_3NH_3I и PbI_2 осаждается центрифугированием на мезопористом слое TiO_2.

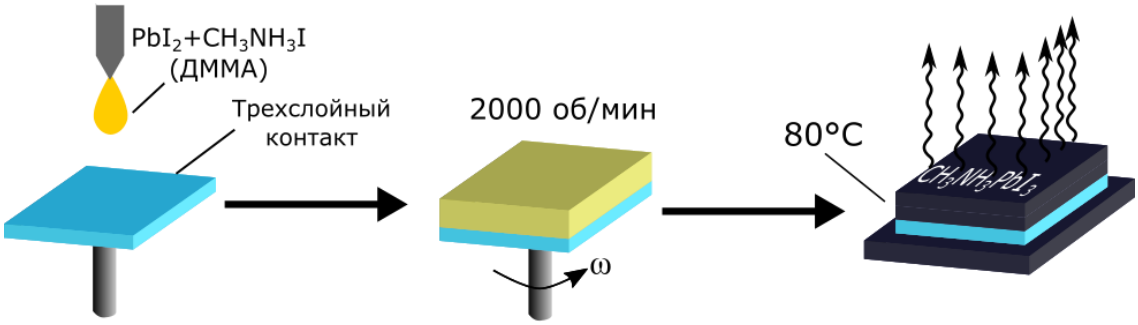


Рисунок 1.11 – Формирование $CH_3NH_3PbI_3$ одноступенчатым процессом осаждения. PbI_2 смешивается с раствором CH_3NH_3I в ДММА, который осаждается центрифугированием и нагревается

В двухступенчатом методе осаждения на подложку последовательно центрифугируются неорганическая и органическая компоненты перовскита. В этом методе для каждой из компонент используются свой предпочтительный растворитель. Перовскит в двухступенчатом методе образуется за счет разница решеток компонент перовскита и начальной кристаллической решетки. Внедрение органической компоненты облегчается за счет слоистой структуры PbI_2. Большая энергия образования перовскита обеспечивает кристаллизацию перовскита в течение нескольких минут.

1.2.3 Оптические свойства органометаллических перовскитов

ОМП состава $CH_3NH_3PbI_3$ имеет две валентные зоны: 760 нм, соответствующий прямому разрешенному переходу, и 480 нм, соответствующий дипольно-запрещенному переходу [52]. На рисунке 1.12 схематически изображена зонная структура данного ОПМ.

Одним из важнейших свойств солнечных элементов на основе ОМП является высокое оптическое поглощение, так что слой толщиной менее 500 нм может поглотить достаточно солнечного света для достижения высокой эффективности. Для сравнения толщина слоев поглотителя в солнечных элементах первого и второго поколения составляет около 300 мкм и 2 мкм, соответственно. Например, метал-галоидные (МГП) перовскиты демонстрируют более сильное оптическое поглощение, чем GaAs. Рассчитанные коэффициенты оптического поглощения $CH_3NH_3PbI_3$ и GaAs показаны на рисунке 1.13. Видно, что коэффициент оптического поглощения $CH_3NH_3PbI_3$ на 1 порядок выше, чем

у GaAs в диапазоне видимого света. Поскольку видимый свет составляет основную полезную часть полного солнечного спектра, высокое поглощение в его диапазоне имеет решающее значение для достижения высокоэффективных элементов [53].

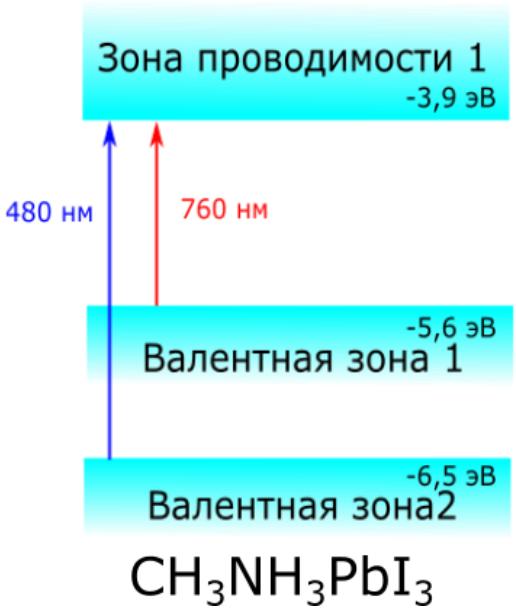


Рисунок 1.12 – Зонная структура перовскита $CH_3NH_3PbI_3$

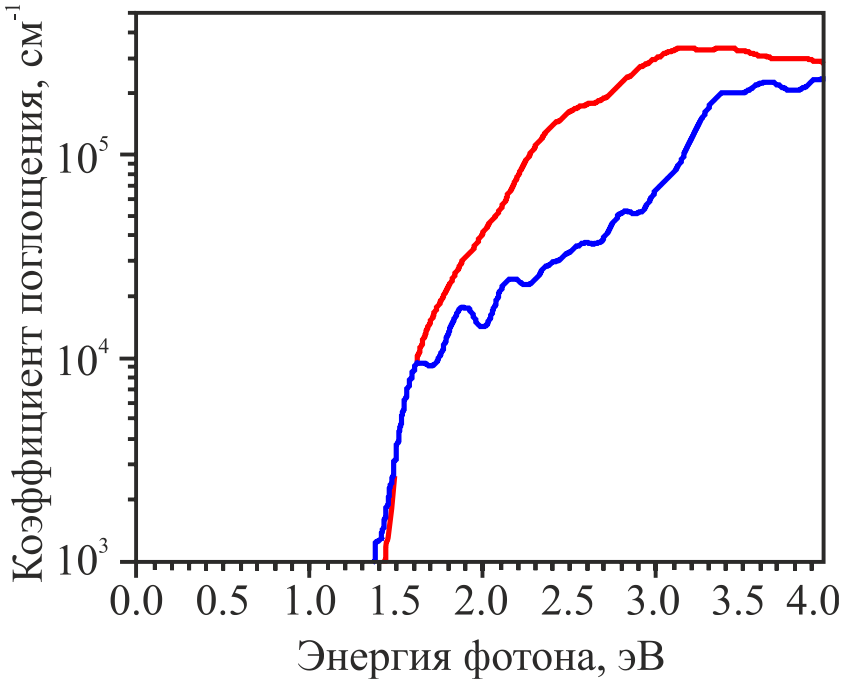


Рисунок 1.13 – Спектры оптического поглощение перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ и GaAs [53]

1.2.4 Архитектура перовскитной фотопреобразовательной структуры

Современные перовскитные фотопреобразовательные структуры имеют планарную архитектуру инвертированного типа со слоями с дырочной и

электронной проводимостью (*p*-*i*-*n* структура) (рисунок 1.14) и зеркальным электродом в качестве тыльного контакта. ОМП состава $CH_3NH_3PbI_3$ играет роль слоя с собственной проводимостью.



Рисунок 1.14 – Схематичное изображение перовскитной фотопреобразовательной структуры

Энергетические зоны фотопреобразовательной структуры должны быть выстроены таким образом, чтобы обеспечивать стекание носителей заряда (пары электро-дырка) образующихся в перовските при поглощении фотона, что проиллюстрировано на рисунке 1.15. Ширина запрещенной зоны ОМП состава $CH_3NH_3PbI_3$ составляет 1,6 эВ, при этом зона проводимости находится на 3,93 эВ, валентная зона – на 5,43 эВ [44]. Так материал с *p*-типом проводимости пропускает положительно заряженные дырки, а материал с *n*-типом проводимости – отрицательно заряженные электроны. Контакты также должны быть подобраны таким образом, чтобы не препятствовать стеканию заряда. Для случая инвертированной архитектуры наиболее приемлемые варианты это легированный индием оксид олова (ITO) в качестве анода и золото или алюминий в качестве катода. В таблице 1 и на рисунке 1.16 приведены значения запрещенной зоны, валентной и зон проводимости дырочных (ДПМ) и электронных (ЭПМ) материалов.

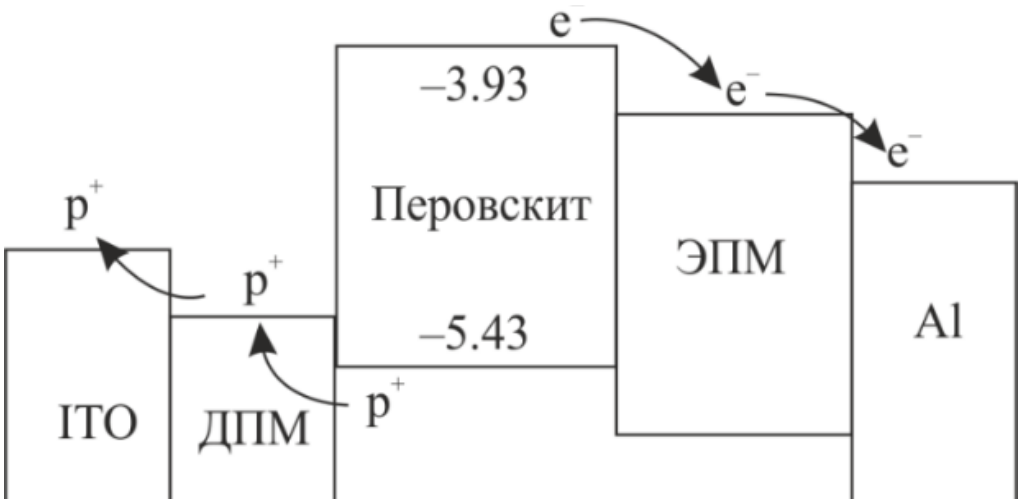


Рисунок 1.15 – Зонная диаграмма перовскитной фотопреобразовательной структуры

Таблица 1 – Величины запрещенной зоны (E_g), валентной (E_v) и зон проводимости (E_c) использованных материалов

Материал	E_g, эВ	E_c, эВ	E_v, эВ
ITO	4,7	---	4,7
PEDOT:PSS	1,6	5,1	3,5
NiO_x	3,9	5,32	1,46
PCBM	1,8	6,0	4,2
ZnO	3,4	7,72	4,35
$CH_3NH_3PbI_3$	1,5	5,43	3,93

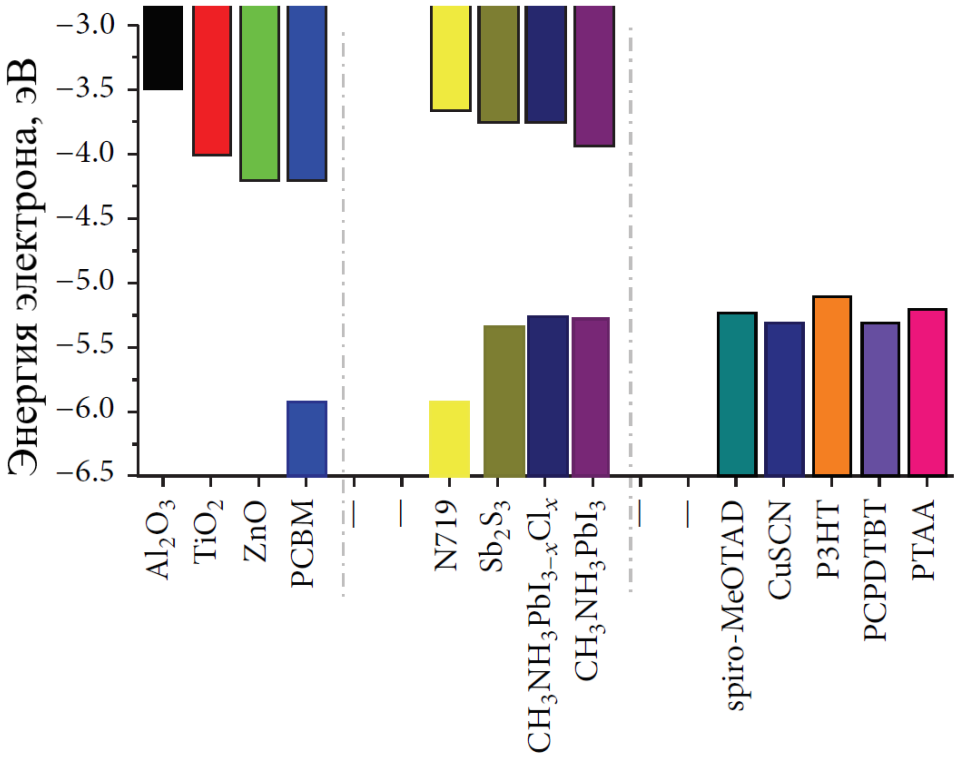


Рисунок 1.16 – Дырочные и электронные проводящие материалы в солнечных элементах на основе МГП [51]

1.3 Гибридные структуры на основе кремния и органометаллических перовскитов

1.3.1 Каскадные и многопереходные солнечные элементы

Фотоэлементы, состоящие из каскада (или двухпереходного) и нескольких III-V полупроводниковых соединений достигают КПД до 46% при концентрированном солнечном свете, что намного больше значений для кремниевого элемента [54]. Более высокая эффективность этих альтернативных фотоэлементов связана с использованием нескольких проводящих материалов, которые поглощают различные участки спектра солнечного излучения. Электрический контакт полупроводников приводит к снижению

фундаментальных потерь в устройстве и более высокой эффективности. Тем не менее, эти СЭ чрезвычайно дороги из-за очень медленного процесса роста, необходимого для изготовления высококачественных, бездефектных полупроводниковых материалов. Разработка недорогих материалов, которые можно состыковать аналогичным образом, чтобы достичь одинаково высокой эффективности является захватывающей целью исследований оптоэлектроники.

Полупроводниковые материалы являются ключевыми компонентами солнечных батарей. При поглощении света электроны в валентной зоне полупроводникового материала поглощают энергию фотона и переходят в зону проводимости. Полупроводник с определенной запрещенной зоной может поглощать только фотоны с энергиями выше, чем его запрещенная зона. Тем не менее, избыток энергии от фотонов энергией выше, чем ширина запрещенной зоны теряется через процесс термализации. Компромисс между наличием полупроводника с низкой запрещенной зоной (так что большая часть солнечного спектра может быть поглощена) и минимальными потерями при термализации существенно ограничивает эффективность солнечных элементов. Предел Шокли–Квайссера, основанный на термодинамических принципах, определяет максимальный КПД, который может быть достигнут для однопереходного устройства с определенной запрещенной зоной. Наивысшая эффективность ~ 34% может быть достигнута при использовании полупроводников с запрещенными зонами от 1,1 до 1,4 эВ – *Si* имеет запрещенную зону 1,1 эВ. Чтобы обойти эти традиционные пределы производительности СЭ, в каскадных (или двухпереходный) и мультипереходных (два или более материала) солнечных элементах используют несколько слоев поглотителей с различными запрещенными зонами. С помощью соединения разных поглотителей света фотоны с самой высокой энергией захватываются материалом с наибольшей шириной запрещенной зоны и низкоэнергетические фотоны могут проходить через слой, достигая полупроводника с меньшей запрещенной зоной, что позволяет более эффективно использовать энергию фотонов. Это фундаментальная концепция солнечного элемента показана на рисунке 1.17 [55].

Использование двух полупроводников (субъячейка) с идеальными запрещенными зонами увеличивает фундаментальное ограничение КПД до 46% для стандартного солнечного спектра; трех полупроводников – до 52%, теоретически, бесконечные количество привело бы к 68% КПД [56]. СЭ с самым высоким КПД (~ 39% при нормальном солнечной освещенности и 46% при концентрированном солнечном свете) содержат до пяти переходов [57].

Существует два основных дизайна для каскадных солнечных элементов: двухэлектродная (2T) и четырехэлектродная (4T) архитектуры. 2T дизайн включает в себя монолитную конструкцию второй ячейки поверх первой ячейки, в то время как в конструкции 4T изготовлены две ячейки на отдельных подложках, которые работают независимо и физически наложены друг на друга. В 2T архитектуре элементы соединены монолитно с помощью слоя туннельного перехода или слоя рекомбинации, потому нужны только два внешних

электрических контакта, и только один должен быть полупрозрачным для прохождения света в устройство. 4Т дизайн включает в себя две ячейки, подсоединенные отдельно к внешней цепи, которым требуется четыре контакта для одного каскадного СЭ, из которых три должны быть полупрозрачными, чтобы свет попадал в устройство. Так как некоторые фотоны поглощаются в полупрозрачных контактах, меньшее их количество дает небольшое общее преимущество в эффективности дизайна 2Т. Тем не менее разработка 2Т дизайна является более сложной задачей. Это особенно верно для каскадных устройств 2Т получаемых из растворов, где растворители, используемые для нанесения второй ячейки, часто могут повредить нижние слои. Отметим, однако, что все примеры серийно выпускаемых каскадных солнечных элементов, в состав которых входит высокоэффективный концентратор и тонкопленочные аморфные кремниевые элементы, основаны на 2Т монолитных взаимосвязанных конструкциях [58].

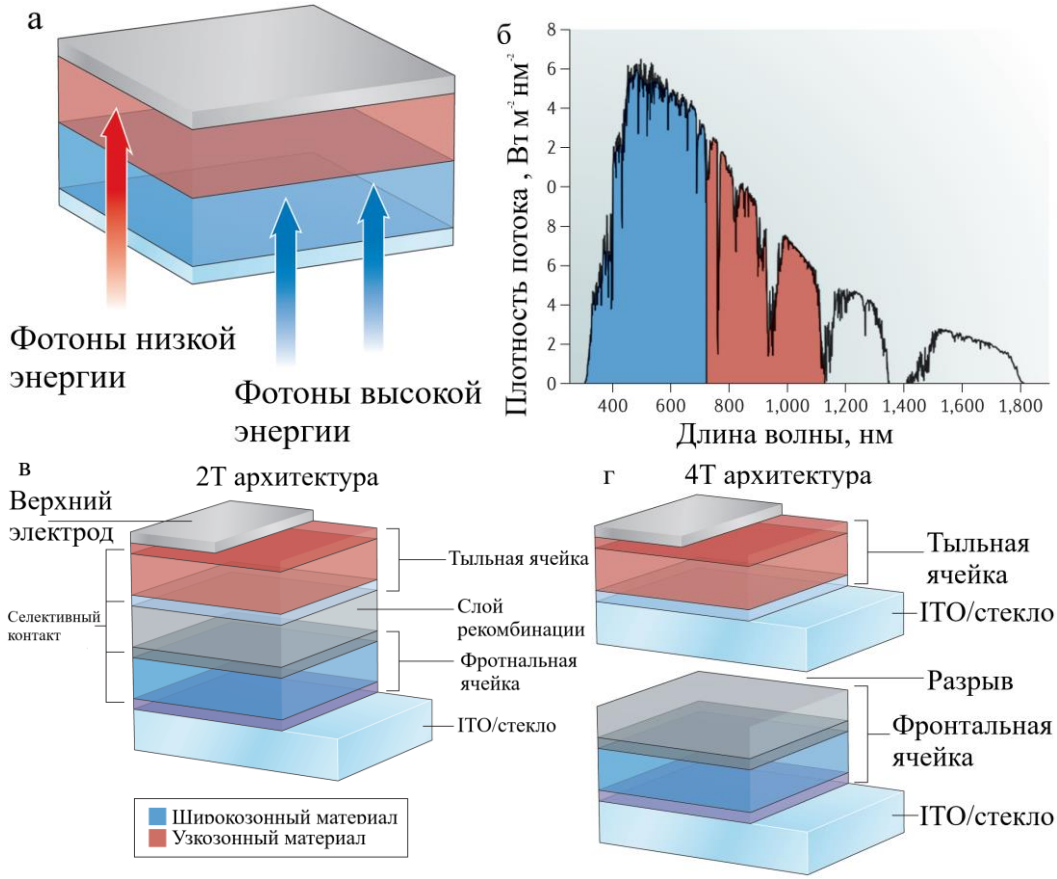


Рисунок 1.17 – Принципы каскадных солнечных элементов: (а) схема каскадного солнечного элемента, в котором фотоны с высокой энергией поглощаются широкозонным полупроводником, низкоэнергетические – узкозонным полупроводником; (б) спектр солнечного излучения с указанием спектров поглощения двух полупроводников; (в) и (г) – схемы архитектуры 2Т и 4Т каскадных солнечных элементов [55]

В идеале СЭ будет работать в условиях максимальной мощности, при котором генерируемая мощность (произведение тока и напряжения) максимальна; связь тока-напряжение описывает КПД элемента. В конфигурации 2T элементы соединены последовательно, поэтому напряжения, сгенерированные каждой ячейкой, суммируются. Закон Кирхгофа диктует, что токи, протекающие через каждую ячейку, должны совпадать, это означает, что фототок ограничен более низким током ячейки. Поскольку ячейки должны собирать различные области солнечного спектра, согласование фототока в точке максимальной мощности требует тщательной подборки запрещенной зоны и эффективного проектирования. В конфигурации 4T ячейки эффективно работают отдельно и могут быть связаны любым желаемым способом; поэтому в этом случае ограничения согласования по току исключаются и уменьшаются требуется строгая оптимизация запрещенной зоны.

1.3.2 Гибридные каскадные солнечные элементы

До появления узкозонных перовскитных материалов, перовскиты изначально использовались в гибридных каскадных устройствах (имеется в виду гибридизация двух или более типов фотоэлектрических технологий), в которых они составляют ячейку с большей шириной запрещенной зоны, тогда как более устоявшиеся технологии, такие как *Si* или селенид меди-индия-галлия (CIGS), составляет тыльную, нижнюю ячейку. *Si* и CIGS имеют схожую ширину запрещенной зоны около 1,1 эВ. Тем не менее, помимо выращивания в условиях вакуума, слои CIGS могут быть получены из растворов, аналогично перовскитам, позволяя существенно сократить производственные затраты [59]. Привлекательность гибридного подхода заключается в том, что перовскитный слой легко и недорого встраивается в каскадный СЭ для повышения эффективности в увеличенном масштабе в коммерческие солнечные батареи. Такой подход обеспечивает способ для перовскитных каскадных солнечных батарей закрепиться в чрезвычайно конкурентном рынке фотовольтаки и извлекать выгоду из уже зрелых производственных процессов *Si* и CIGS. Первоначально использовалась более легкая технология с 4T архитектурой и МГП с запрещенной зоной 1,6 эВ. Первой задачей было развитие прозрачных электродов для этих устройств. Осаждение прозрачного электрода поверх перовскитной ячейки является нетривиальной проблемой – ионной напыление, устоявшийся способ нанесения прозрачных проводящих оксидов, повреждает органический слой [60]. Задача была впервые решена нанесением электрода на основе нанонитей серебра на перовскит, была достигнута эффективность 17% и 18,6% на *Si* и GIGS, соответственно [61]. Важно отметить, что включение слоя перовскита увеличило эффективность тыльного элемента выше их начальных уровней 11,4% и 17%, соответственно. Однако нанонити Ag уменьшают стабильность перовскита [62]. Появились и другие подходы к развитию полупрозрачных электродов. Kranz и др. и Werner и др. одновременно разработали способы нанесения покрытия ионным напылением ZnO:Al или

оксида цинка легированного индием на поверхность перовскита. Повреждение органического слоя было предотвращено путем размещения тонкого буфера – слоя MoO_x, в результате чего достигнута эффективность каскада 4T 19,5% на CIGS и 18,2% на Si [63, 64]. Проблема долгосрочной стабильности [65] этого буферного слоя мотивировала развитие синтезируемого из растворов высокостабильного слоя ZnO:Al наночастиц и позволило достичь эффективности 18,0% [66].

Вместо материала с запрещенной зоной 1,6 эВ, идеально подходит поглотитель с запрещенной зоной ~ 1,75 эВ для использования в качестве фронтальной ячейки в сочетании с 1,1 эВ *Si* или CIGS. Однако запрещенную зону МГП можно контролировать изменением состава как галогенов, так и органического катиона.

Большинство подходов, подробно изложенных к настоящему времени, используют стандартную архитектуру для тыльных элементов *Si* или CIGS без специальных модификаций для применения в каскадах. Тем не менее стандартные элементы *Si* не оптимизированы для поглощения инфракрасного излучения. Стремясь решить эту проблему, Chen и др. и Werner и др. добились дальнейших успехов, изменив дизайн тыльного кремниевого гетероперехода, для увеличения его инфракрасного поглощения. Это было сделано путем использования индивидуальных антибликовых покрытий и текстурирования поверхности, например, намеренного придания шероховатости поверхности элемента для усиления поглощения света [67, 68]. Сочетая это с достижениями в области перовскитных СЭ, была достигнута эффективность 25,2% для 4T архитектуры с небольшой площадью (0,25 $см^2$) и 23,0% на 1 $см^2$ [68]. С использованием перовскита со стабильной запрещенной зоной 1,73 эВ получена впечатляющая эффективность 26,4% для небольшой площади (0,16 $см^2$) [69]. Рисунок 1.18 а,б показывает внешний квантовый выход и вольтамперные характеристики этих каскадных СЭ для условий 1,5 земных атмосфер (атмосферная масса AM 1,5).

Более идеальные 2T гибридные каскадные СЭ были изначально гораздо менее эффективны, чем устройства 4T из-за повышенной сложности изготовления. Первым разработанным монолитным СЭ был перовскит на другом соединении – кестерите (общий термин для сульфидов и селенидов меди цинка олова и сплавов). Неоптимальные контакты (алюминий с 50% прозрачностью) и запрещенная зона кестерита ограничили КПД до 4,7% [70]. CIGS, более прозрачный контакт Ca и более широкая запрещенная зона перовскита улучшили КПД до 10,9% [71]. Эффективность 23,6% достигнута для перовскитного элемента нанесенного поверх *Si* элемента чувствительного к инфракрасному спектру (архитектура элемента показана на рисунке 1.19).

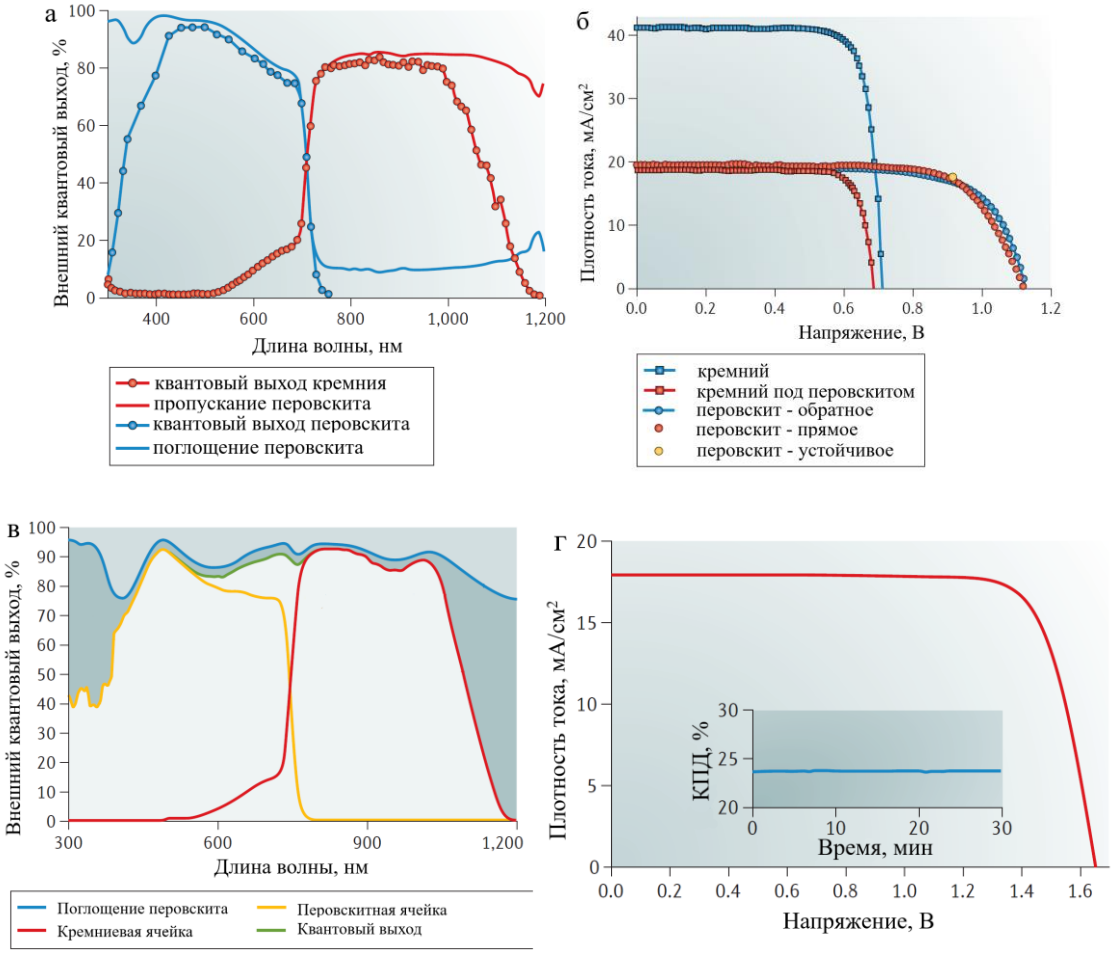


Рисунок 1.18 – Гибридные каскадные СЭ. Внешний квантовый выход, поглощение (а) и вольтамперные характеристики (б) измеренные для AM 1,5 и 100 мВт*см$^{-2}$ освещения для лучших 4T СЭ. Внешний квантовые выход и поглощение (в) и вольтамперные характеристики (г) измерены в условиях AM 1,5 и 100 мВ/см^2 [55]

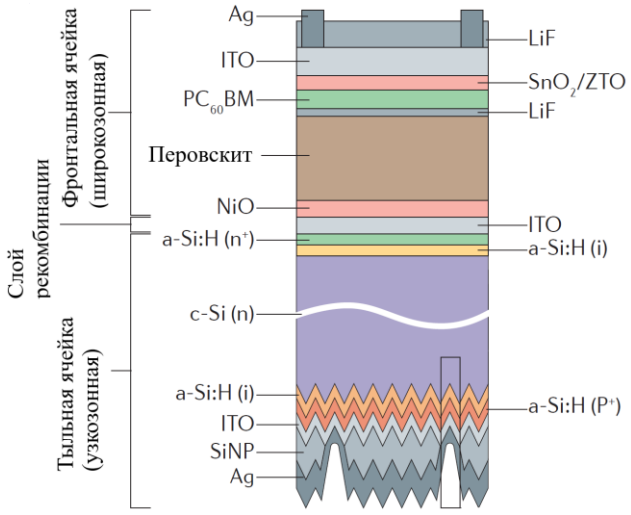


Рисунок 1.19 – Схематичное изображение архитектуры 2T каскадного солнечного элемента [55]

1.3.3 Теоретические подходы к описанию каскадных солнечных элементов

На ранних этапах разработки каскадных солнечных элементов на основе перовскита стали появляться теоретические исследования на основе оптических моделей. Эти усилия по-прежнему мотивированы желанием спрогнозировать достижимое преобразования энергии перед приложением усилий в сложном изготовлении многопереходных устройств. Кроме того, 2T каскадные устройства требуют условия соответствия токов для достижения максимальной эффективности и, следовательно, предсказание оптимальных толщин слоев может привести к существенному улучшению. Каскадные элементы включают в себя ряд тонких слоев, которые создают сложные интерференционные эффекты, которые также могут уменьшить поглощение фотонов в активных слоях, если толщины и материалы не будут тщательно выбраны.

Расчет предела [72] Шокли–Квайссера для комбинаций слоев поглотителя с различными запрещенными зонами обеспечивает ограничения максимальной эффективности СЭ. Однако известно, что не каждый падающий фотон с энергией, превышающей запрещенную зону, будет преобразован в заряд. Наиболее существенные потери в эффективности возникают из-за оптической неэффективности, включая потери на отражение, интерференционные эффекты, отсутствие поглощения слоем перовскита из-за ограничений по толщине и «паразитное» поглощение в непроводящих слоях, которые не способствуют фототоку. Они могут быть рассчитаны путем определения оптических постоянных перовскитов и других вовлеченных материалов [73]. Поэтому были разработаны оптические модели для расчета поглощенного электрического поля в активных слоях. Немного более сложные расчеты проводились путем использования Ламбертовской модели, которые показали, что механизмы захвата света, такие как Брэгговские зеркала или тыльные рассеивающие отражатели, могут усиливать эффективность каскадных устройств на основе перовскита и кремния выше 35% [74, 75].

Чтобы добиться более точного расчета поглощенного, отраженного и прошедшего света в слоях солнечных элементов, необходимо рассчитать распределение электрического поля в материалах. Это может быть сделано путем численного решения уравнений Максвелла вдоль всех размерностей системы путем использования метода конечных элементов или конечных разностей [76, 77]. Такое моделирование обычно дорого в вычислительном отношении. Более эффективные методы могут быть применены путем уменьшения размерности от 3D к 2D или 1D, так что может использоваться известный метод характеристических матриц [78, 79]. Этот метод позволяет прогнозировать распространение электромагнитной волны (и, следовательно, света) через слои путем введения характеристических матриц, которые включают коэффициенты Френеля, и матрицы рассеивания слоями, которые включают в себя поглощение Ламберта-Бера.

Ранние прогнозы состава материала и оптимальной толщины слоя для устройств на основе перовскита/CIGS были выполнены Chen и др. с использованием расчетов на основе метода характеристических матриц [80]. Точно так же Filipic и др. [81] провели обширное оптическое моделирование каскадных устройств на основе гетеропереходов перовскит-кремний. После оптимизации толщины слоя они рассчитали результирующие токи короткого замыкания и совместили эти два значения с современными значениями напряжения холостого хода и коэффициента заполнения вольтамперной характеристики. Таким образом, они определяют более точные значения оптических потерь и поэтому в состоянии предложить более реалистичный способ достичь возможного КПД выше 30%. Выбор ДПМ и ЭПМ с минимальным паразитным поглощением, также играет роль в эффективности устройства. Недавние исследования [82] показывают, что, если слои расположены так, что свет сначала проходит через ЭПМ, паразитные и отражающие потери на поглощение могут быть уменьшены. Это связано с лучшими показателями преломления, которые соответствуют показателям прозрачного проводящего оксида. Улучшенный фототок лучше соответствует условию согласования и приводит к существенно более высокому общему КПД 31%. Точно так же Asadpour и др. [83] проанализировали положительный эффект двухстороннего каскадного элемента 2T перовскит/Si с помощью симуляции на основе метода характеристических матриц и уравнения диффузии. Получающееся в результате увеличение поглощения в пленке перовскита повышает эффективность каскадного элемента с 25% до 33%, так как отраженный от поверхности земли свет также увеличивает поглощение света через прозрачную тыльную строну.

Поведение света в типичном структурированном кремниевом элементе с конформным покрытием перовскитным фронтальным элементом было смоделировано с помощью техники трассировки лучей в сочетании с методом характеристических матриц Schneider и др. [84]. В исследованиях сообщается, что конформное покрытие тонких слоев кремния, представляющих структуру с перевернутой пирамидой, в сочетании с антибликовым покрытием может привести к почти идеальному поглощению, а КПД значительно большему 30%.

Оптимальная ширина запрещенной зоны фронтального элемента для совмещения с кремнием должна быть немного больше, чем 1,6 эВ обычно используемого $CH_3NH_3PbI_3$. Теоретически сдвигая оптические константы для перовскита по горизонтали вдоль оси энергии, Albrecht и др. [85] показали, что идеальная запрещенная зона для перовскита составляет 1,73 эВ. Это приводит к согласованию токов при ~ 17,5 мА/см^2 и, следовательно, КПД монолитного каскадного элемента 28,4%. Эта модель предполагает фиксированные коэффициенты заполнения и увеличение напряжения холостого хода при высоких запрещенных зонах. Экспериментально измеренные и сертифицированные элементы McGehee и его коллег показали ток короткого замыкания более 18 мА/см^2, в основном из-за превосходной инфракрасной

чувствительности кремниевого элемента и низкого паразитного поглощения используемого тонкого фуллереннового ЭПМ [86]. Этот экспериментальный результат превосходит теоретически предсказанный и указывает на возможность достижения КПД около 30%.

Важным аспектом, который следует учитывать при проектировании каскадных солнечных элементов, является эффективность преобразования в реальных условиях. В обычных экспериментальных испытаниях используется источник света, отфильтрованный для получения стандартизированного солнечного освещения, прошедшего через AM 1,5 суммарным эквивалентным солнечным излучением 100 мВт/см^2 и падающего перпендикулярно. Экспериментальные и теоретические результаты, показанные выше, показывают, что каскадные солнечные элементы на основе перовскита могут привести к значительному повышению эффективности в стандартных условиях по сравнению с однопереходными устройствами. Однако в реальных спектрах варьируется атмосферная масса от AM 1,5 и угол падения солнечного излучения, поэтому КПД в течение года может быть существенно отличаться. Ожидается, что многопереходные ячейки будут более склонны к потере эффективности из-за изменений спектральной освещенности.

Модели для расчета вырабатываемой энергии были реализованы с различными уровнями сложности для многочисленных фотоэлектрических материалов и каскадных устройств [87, 88] . Типичный подход для анализа влияния различного солнечного спектра – расчет их средней энергии фотона [89, 90]. Было определено [91], что производительность 4T и даже 2T каскадных архитектур перовскит/кремний подвержена влиянию спектральных и температурных колебаний не больше, чем стандартные кремниевые элементы.

1.4 Выводы из обзора литературы и постановка проблемы

В течение последних нескольких лет появились перспективные материалы для оптоэлектронного применения – метал-галоидные перовскиты. Уникальные свойства МГП позволили сделать солнечные элементы на их основе с эффективностью 24%, а также эффективные светоизлучающие устройства. Пористый кремний и SiNWs показали свою перспективность для применений в фотонике, сенсорике, термоэлектрике, фотовольтаике и биомедицине. В этом свете представляется актуальным исследование возможности использования МГП в сочетании со структурами на основе кремния в тандемных солнечных элементах. В данной диссертационной работе исследуются закономерности в оптоэлектронных свойствах слоев анизотропных кремниевых наноструктур и органометаллических перовскитов на кремниевых подложках.

2 ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

2.1 Экспериментальные методы исследования

Для исследования структурных и оптических свойств образцов они были исследованы в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), был также проведен рентгеноструктурный анализ и измерения методом оптической спектроскопии пропускания. СЭМ изображения поверхности пленок были получены на микроскопах Quanta 200i 3D (рисунок 2.1) Национальной Нанотехнологической лаборатории открытого типа (ННЛОТ), расположенной на физико-техническом факультете КазНУ им. аль-Фараби, а также на JEOL JSM7001F Физического института им. П.Н.Лебедева РАН (г. Москва, Россия).



Рисунок 2.1 – Сканирующий электронный микроскоп Quanta 200i 3D

Инфракрасные спектры пропускания были измерены с помощью Bruker IFS66v Фурье-спектрометра со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$ в Центре коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломонсова.

Измерения оптической спектроскопии в оптическом диапазоне 250-1100 нм проводились на спектрофотометре Lambda 35, фирмы Perkin-Elmer (США), в лаборатории оптоэлектроники и нанофотоники НИИЭТФ КазНУ им аль-Фараби. Схема устройства оптической системы спектрофотометра приведена на рисунке 2.2. В Lambda 35 используются два источника излучения – дейтериевая (для УФ диапазона) и галогенная (для видимого и ближнего ИК диапазонов) лампы, покрывающие рабочий диапазон длин волн спектрометра. Монохроматором служит вогнутая голографическая решетка с 1053 штрихами/мм в центре. Источник меняется автоматически во время поворота монохроматора. Интегральная сфера Labsphere RSA-PE-20 позволяет измерить спектры полного отражения с учетом диффузной и интегральной составляющей отраженного света (так как при диффузном отражении необходимо собрать все лучи, рассеянные по разным направлениям).

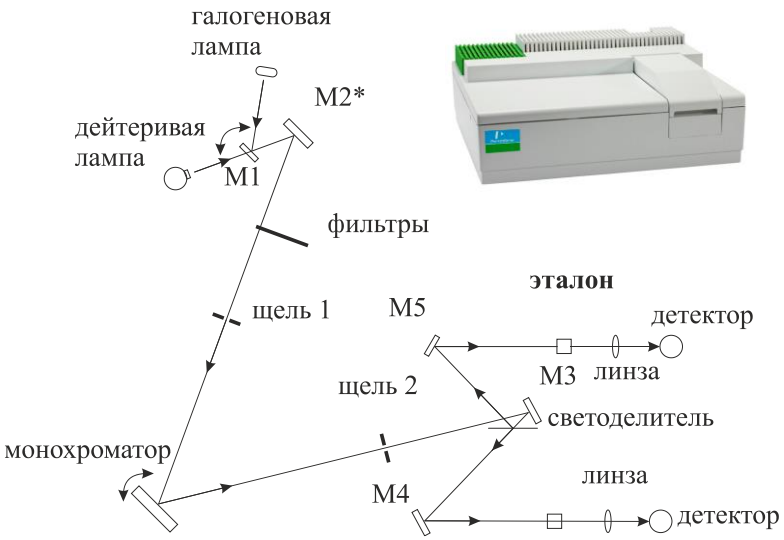


Рисунок 2.2 – Схема устройства оптической системы в установке измерения спектров отражения и пропускания в УФ, и ИК диапазонах. M1, M4 и M5 – плоские зеркала, M2 – тороидальное и M3 – сферическое зеркала

Структурные свойства пленок исследовались рентгеновским дифрактометром ДР-01 «Радиан» производства «Экспертцентр» в Центре коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломонсова. На рисунке 2.3 представлена схема установки рентгеноструктурного анализа.

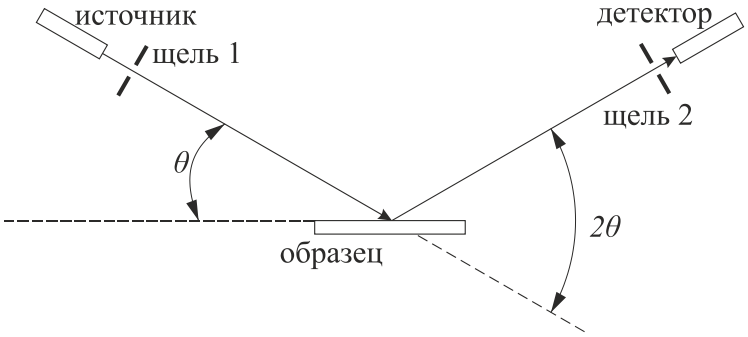


Рисунок 2.3 – Схема установки рентгеноструктурного анализа

Измерения спектров ФЛ производились на установке, собранной на базе монохроматора МДР-23. Люминесценция возбуждалась импульсным лазером с длиной волны 351 нм, длительностью 10 нс, плотностью энергии на импульс 1 нДж/см^2, частотой 1 кГц. Измерения спектров ФЛ проводились в Центре коллективного пользования Физического факультета Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова (г. Москва). На рисунке 2.4 показана схема оптической системы установки для измерения ФЛ. Спектры и переходные процессы сигнала фотолюминесценции детектировались CCD-спектрометром Mightex HRS и решеточного монохроматора, снабженного фотоумножителем, соответственно. Переходные процессы сигнала ФЛ и фототока измерялись с помощью цифрового осциллографа с частотой 500 МГц с временным разрешением около 1 нс. Все оптические исследования проводились при комнатной температуре на воздухе.

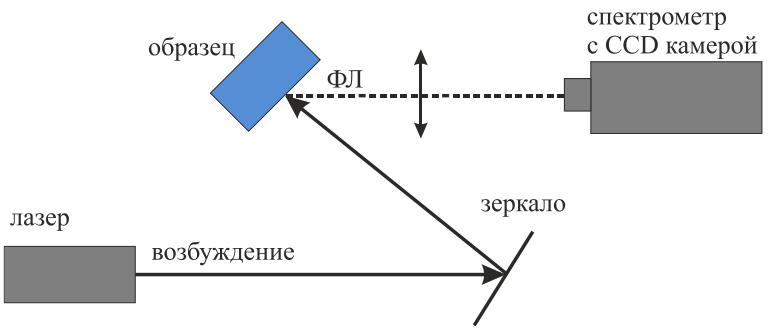


Рисунок 2.4 – Оптическая схема установки для измерения спектров ФЛ

Измерения кинетик ФЛ с концентрациями фотогенерированных носителей n = 10^{17}-5x10^{18} $см^{-3}$ были выполнены возбуждением импульсами 1,1 нс при частоте повторения 20 кГц от второй гармоники лазера Nd:YAG (532 нм) на базе Института материаловедения Университета Валенсии (г. Испания, Валенсия). Интегральная кинетика ФЛ была зафиксирована лавинным фотодиодом.

Кинетика ФЛ с разрешением по времени при уровнях возбуждения, обеспечивающих концентрации носителей ~ 10^{15}-10^{16} $см^{-3}$, была измерена путем накачки образца 200 фс импульсным Ti:сапфиром (Coherent Mira 900D) при частоте повторения 76 МГц, удвоенной до 405 нм. Сигнал ФЛ рассеивался спектрометром с решеткой с фокусным расстоянием 0,3 м (1200 г/мм, 750 нм) и регистрировался однофотонным лавинным диодом с Si-микрофотонным устройством. Функция отклика прибора составляет около 50 пс.

Вольтамперные характеристики измерялись при помощи установки с регистрирующим устройством компании Keithley. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для измерения общих вольтамперных характеристик использовался программно-аппаратный комплекс в ЦКП физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (рисунок 2.5). Комплекс состоял из осветителя, блока питания осветителя постоянным током со встроенной схемой управления осветителем, блока формирования напряжения развертки и согласования сигнала отклика и батарей с платой сбора информации NI-6251, персонального компьютера с установленной платой сбора информации и программного обеспечения. Управление и первичная обработка осуществлялась с помощью программы LabVIEW. Фототок измерялся амперметром, последовательно подключенным к источнику питания Б5-43. Измерения проводились на фотоэлементах при комнатной температуре.

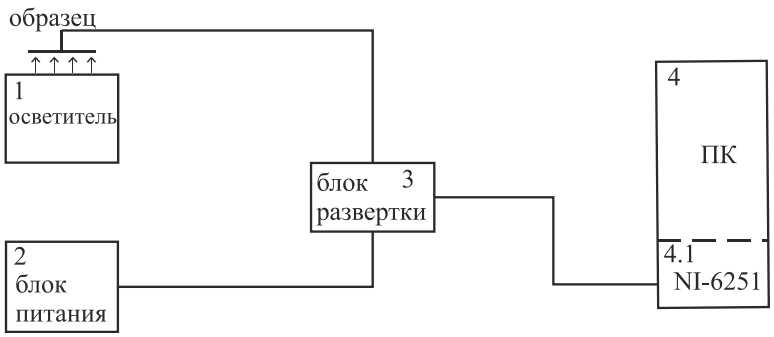


Рисунок 2.5 – Схема установки измерения вольтамперных характеристик

2.2 Исследуемые образцы

2.2.1 Кремниевые наноструктуры

Пленки пористого кремния были получены электрохимическим травлением (110)-ориентированных c-Si пластин p-типа проводимости (легированных бором) с удельным сопротивлением 1–5 мОм·см (см. п. 1.1.2). В качестве электролита использовался водный раствор HF, смешанный с этанолом (48% $HF:C_2H_5OH = 1:1$). Процесс травления Si производился в электрохимической ячейке из фторопласта. Кремниевая подложка помещалась на металлический диск, который служил в качестве анода, а катодом являлась проволока из платины (рисунок 2.6).

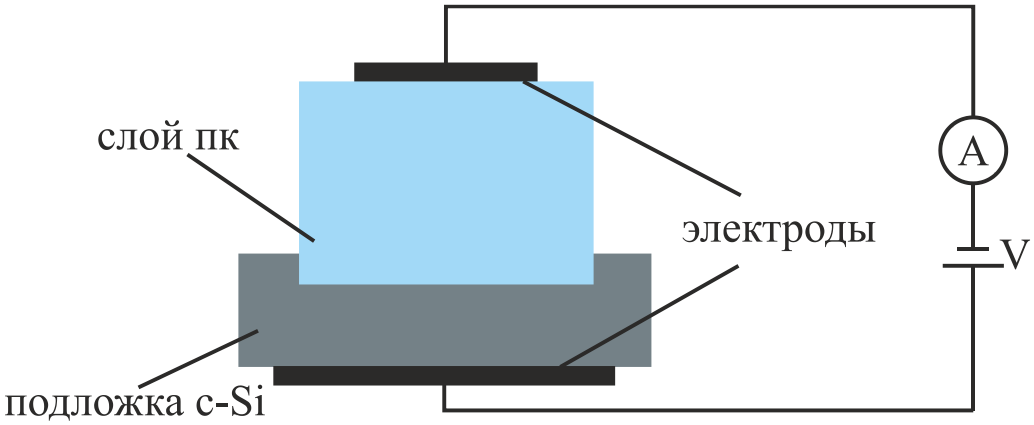


Рисунок 2.6 – Схематическое представление электрохимического получения пористого кремния.

Для обеспечения герметичности электролита во время процесса анодирования, между подложкой и металлическим электродом кладется уплотнительное резиновое кольцо. При использовании такой ячейки ПК формируется на всей поверхности подложки, взаимодействовавшей с электролитом. Преимуществами геометрии такой ячейки являются простота оборудования и недорогая стоимость. Очень важно обеспечить хороший электрический контакт между подложкой и металлическим диском, т. к. от этого зависит однородность результирующего слоя ПК, поэтому при использовании кремниевых подложек с высоким удельным сопротивлением для достижения этой цели на обратную поверхность подложки наносят дополнительный металлический контакт.

Процесс травления проводился при постоянной плотности тока, регулируемой в интервале от 20 до 120 мА/см^2 для получения образцов с пористостью в диапазоне от 50 до 80%. Слои пористого Si были отделены от подложек кратковременным увеличением плотности тока до 700 мА/см^2.

На рисунке 2.7а показано СЭМ изображение слоя пористого кремния с пористостью 60%, полученного при плотности тока травления 50 мА/см^2, демонстрирующее присутствие анизотропных кремниевых нанокристаллов с характерными поперечными размерами порядка 10 нм и продольными размерами порядка 100 нм.

а *б*

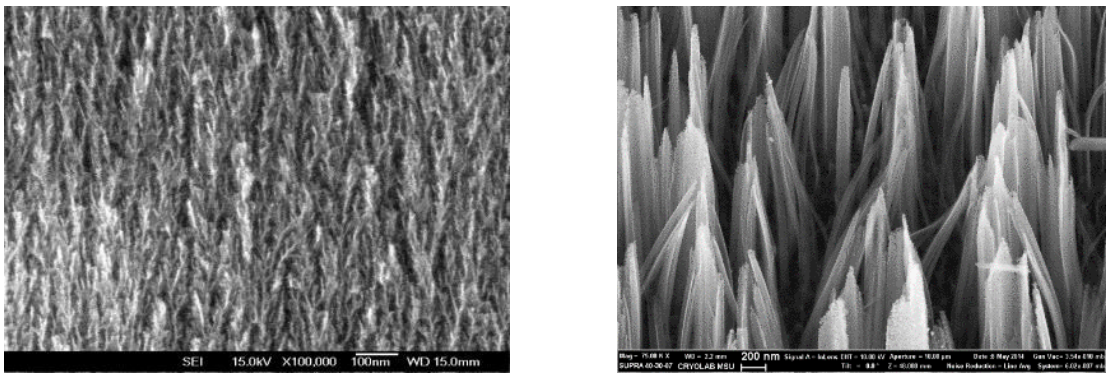


Рисунок 2.7 – (а) СЭМ изображения пленок пористого кремния (110) и (б) массивов кремниевых нанонитей

Кремниевые нанонити были сформированы методом МИХТ (см. п. 1.1.2) подложек c-Si p-типа проводимости с удельным сопротивлением 1-10 Ом*см и ориентации поверхности (100). Процедура МИХТ состояла в осаждении частиц серебра на c-Si подложки с последующим травлением в растворе на основе HF. Остаточные наночастицы серебра в полученных нанонитях были удалены путем травления в концентрированной азотной кислоте. Полученные нанонити имели средний диаметр 20-200 нм и длину в диапазоне от 0,1 до 10 мкм, значения которых зависели от выбора условий травления. Поперечные изображения СЭМ были выполнены для образцов, расщепленных по соответствующим кристаллографическим направлениям подложек c-Si.

2.2.2 Слои органометаллического перовскита

В рамках диссертационной работы были исследованы слои ОМП, имеющие структуру ABX_3, со смешанным составом галогенов от чистого содержания йода – $CH_3NH_3PbI_3$, смешанного – $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$ до чистого брома – $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$. Метиламоний CH_3NH_3I использовался в роли катиона A, свинец – в качестве катиона B.

Двухступенчатый метод осаждения использовался для получения слоев ОМП. Все стадии процесса схематично изображены на рисунке 2.9. Для осаждения растворов кварцевые подложки очищались в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде, ацетоне, изопропаноле. Следующим этапом являлось осаждение растворов на подложки. Для этого процесса были приготовлены следующие смеси. Во-первых, были приготовлены два отдельных раствора PbI_2 и $PbBr_2$ в N,N-диметилформамиде (ДМФА) с концентрацией 400 мг/мл. Растворы готовились растворением порошка PbI_2 и $PbBr_2$ в ДМФА. Также были приготовлены три раствора CH_3NH_3I, смеси CH_3NH_3I и CH_3NH_3Br, CH_3NH_3Br в изопропаноле с концентрацией 40 мг/мл. Растворы готовились растворением порошков CH_3NH_3I и CH_3NH_3Br в изопропаноле. Для смешанного перовскита использовались порошки CH_3NH_3I и CH_3NH_3Br с соотношением 3:1.

Для полного растворения порошков смеси держались при температуре 70 °С в течение 24 часов.

Далее в процессе двухступенчатого осаждения первым осаждалось вещество PbI_2 в ДМФА с концентрацией 400 мг/мл. При получении ОМП с бромом осаждался раствор $PbBr_2$ в ДМФА с концентрацией 400 мг/мл. Подложка с осажденным раствором центрифугировалась 35 секунд с скоростью вращения 3000 об/мин. Далее следовало осушение пленки 10 минут при 70 °С в атмосфере азота. В качестве подложки использовали кварцевые пластины, покрытое проводящим оксидом стекло и кремний с разной структурой.

Следующий этап процесса синтеза перовскита – осаждение органической компоненты. Осаждались растворы галогенида метиламмония: для перовскита с йодом – CH_3NH_3I, смешанного состава – смесь из CH_3NH_3I и CH_3NH_3Br, бромистого – CH_3NH_3Br. В качестве растворителя использовался изопропанол, концентрация раствора 40 мг/л. Процесс сопровождался центрифугированием подложки в течение 35 секунд со скоростью вращения 3000 об/мин.

Для обеспечения полной кристаллизации пленок ОМП пленки подвергались отжигу при 100 °С в течение 90 минут. Процесс кристаллизации сопровождается изменением цвета пленок от желтого до темного для перовскитов состава $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) и $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$. Пленки ОМП состава $CH_3NH_3PbBr_3$ во время отжига приобретают характерный для них оранжевый цвет. Все вышеприведенные процессы проводились в атмосфере азота в сухом боксе (рисунок 2.8). Все стадии осаждение схематично представлены на рисунке 2.9.



Рисунок 2.8 – Перчаточный бокс 885-AC Plas Labs

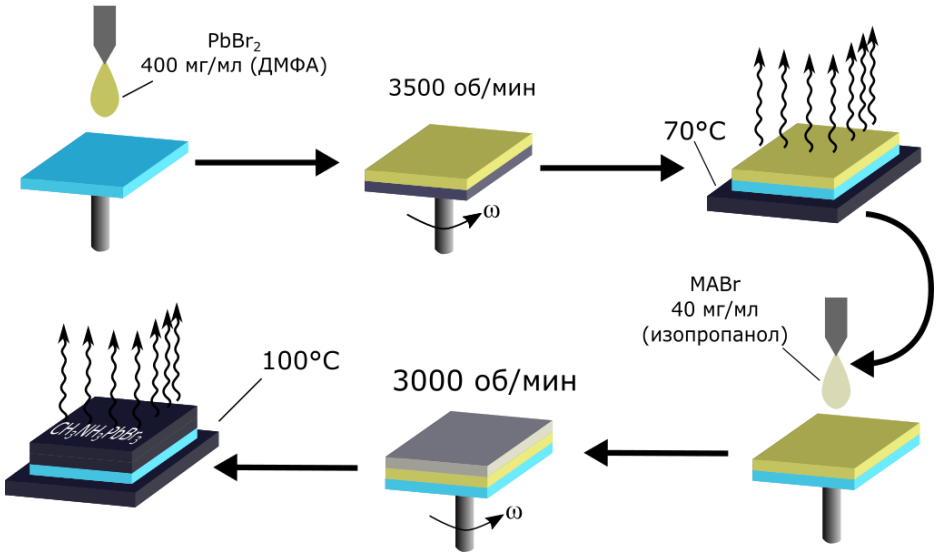


Рисунок 2.9 – Схематичное изображение получения пленок органометаллического перовскита двухступенчатым осаждением

Вид полученных образцов МГП состава $CH_3NH_3PbI_3$ показан на рисунке 2.10. Черный цвет пленок свидетельствует о превращении компонент CH_3NH_3I и PbI_2 в перовскит. На рисунке 2.11 представлены СЭМ изображения пленок йодистого перовскита. На изображениях видно, что пленка перовскита имеет нанокристаллическую структуру. Отсутствие в пленках больших пор и пустот гарантирует низкое рассеяние света и однородное поглощение света, что существенно для последующего анализа оптических свойств этих пленок. На рисунке 2.11б представлен снимок СЭМ поперечного сечения йодистого перовскита. Согласно СЭМ, толщина пленок составляет 220-240 нм. Здесь также видно отсутствие каких-либо пор или пустот, что имеет большое значение для оптической спектроскопии.

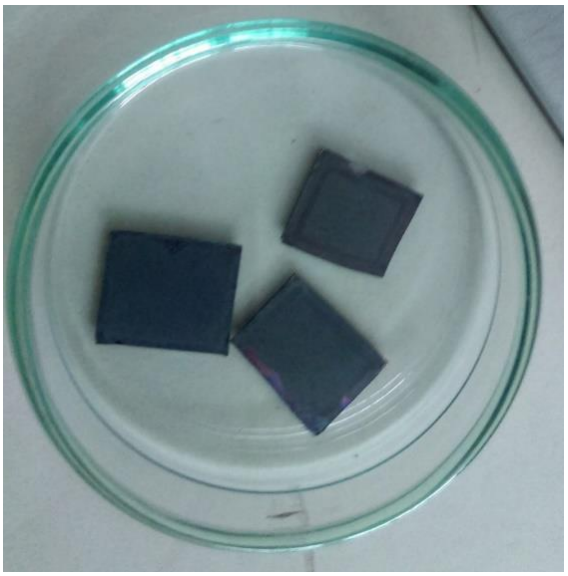


Рисунок 2.10 – Полученные образцы метал-галоидных перовскитов состава $CH_3NH_3PbI_3$

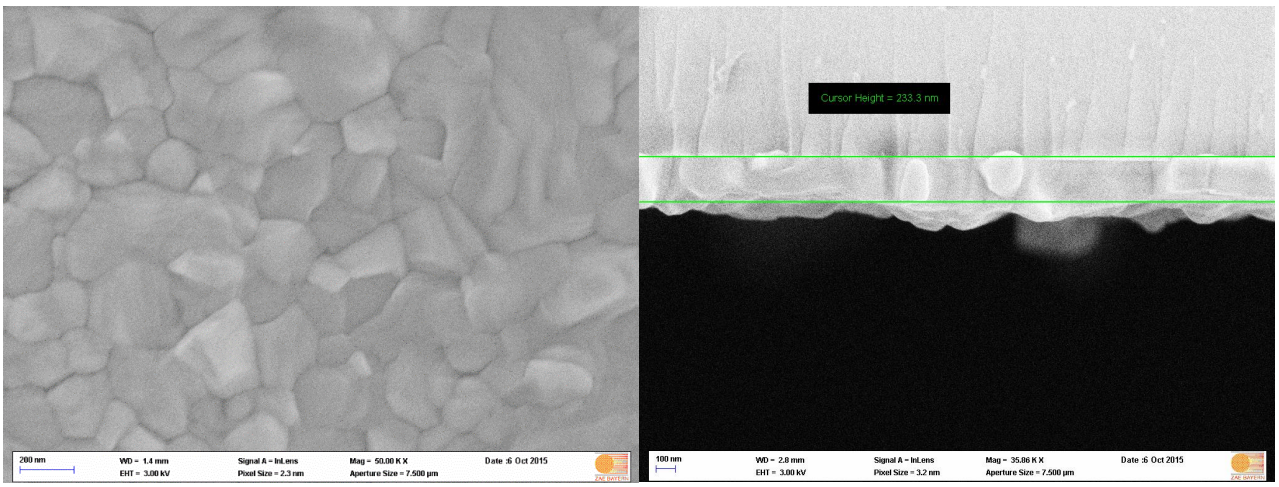


Рисунок 2.11 – СЭМ изображение пленок перовскита $CH_3NH_3PbI_3$ вид сверху (а) и в поперечном сечении (б). Пленки имеют нанокристаллическую структуру, отсутствуют поры и пустоты.

На рисунке 2.12 представлены СЭМ изображения пленок перовскита с разным составом галогенов с видом сверху. В отличие от йодистого перовскита подложка оказалась не покрыта полностью. Полученные пленки перовскитов имеют схожую со смешанным перовскитом морфологию.

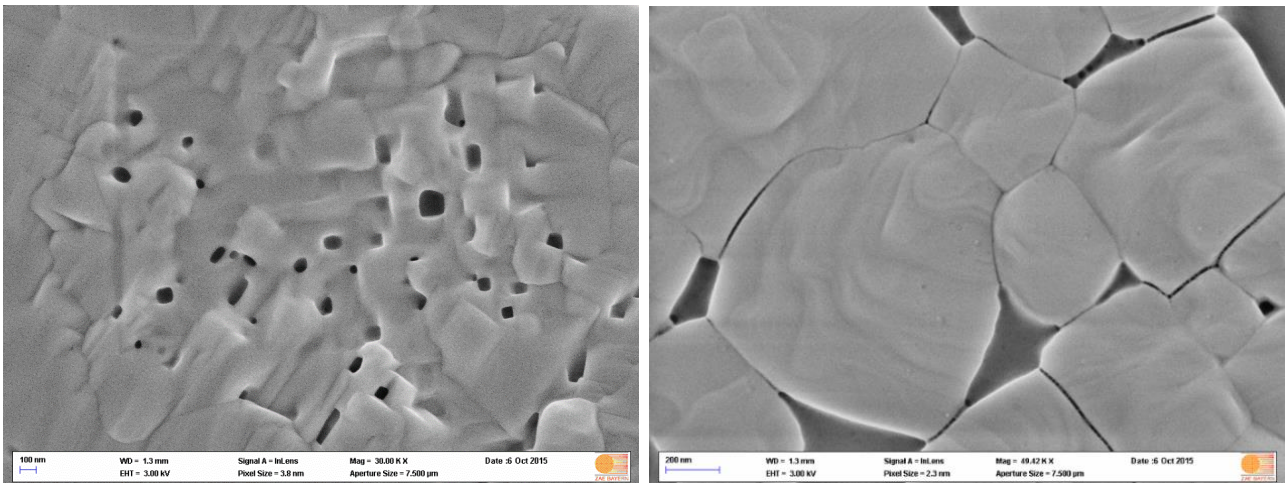


Рисунок 2.12 – СЭМ изображение пленок перовскита $CH_3NH_3PbI_{2,75}Br_{0,25}$ (а) и $CH_3NH_3PbBr_3$ (б) вид сверху

На рисунке 2.13 представлены СЭМ изображения пленок ОМП, осажденных на подложки из кристаллического кремния, кремния с выращенными на нем кремниевыми нанонитями. Толщина пленок перовскита, осажденных на SiNWs, была определена из СЭМ изображений и составила 500 нм. Длина нитей, полученных методом МИХТ, составила 2 мкм. Фронтальный контакт на перовските был сформирован полупрозрачной золотой пленок, осажденной термическим испарением в вакууме. Тыльный контакт был приложен к c-Si с использованием InGa сплава и покрыт серебряной проводящей пастой.

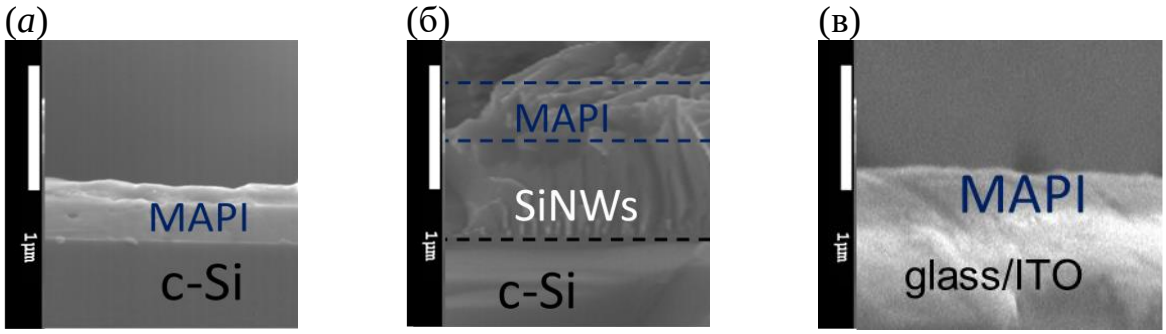


Рисунок 2.13 – СЭМ изображение образцов перовскита на положках (а) MAPI/c-Si, (б) MAPI/SiNWs/c-Si (в) MAPI/ITO/glass.

Был выполнен рентгеноструктурный анализ пленок МГП. Все образцы демонстрируют рентгеновский пик характерный для кристаллической решетки органометаллического перовскита. С увеличением доли брома пик сдвигается в сторону больших углов. Это связано с меньшим значением постоянной решетки бромистого перовскита. Анион йода имеет радиус 2,06 Å, брома – 1,82 Å [92]. Поэтому $CH_3NH_3PbI_3$ имеет постоянную решетки 6,39 Å в то время, как $CH_3NH_3PbBr_3$ – 5,99 Å. Спектры рентгеновской дифракции свидетельствуют о кристалличности полученных пленок и отсутствии вторичных фаз.

На рисунке 2.14 представлена рентгеновская дифрактограмма пленки йодистого перовскита. Виден ярко выраженный пик на 14,10°, соответствующий кристаллическому состоянию перовскита. Также отсутствуют дополнительные пики, принадлежащие прекурсорам перовскита, что свидетельствует о полной конвертации прекурсоров в перовскит.

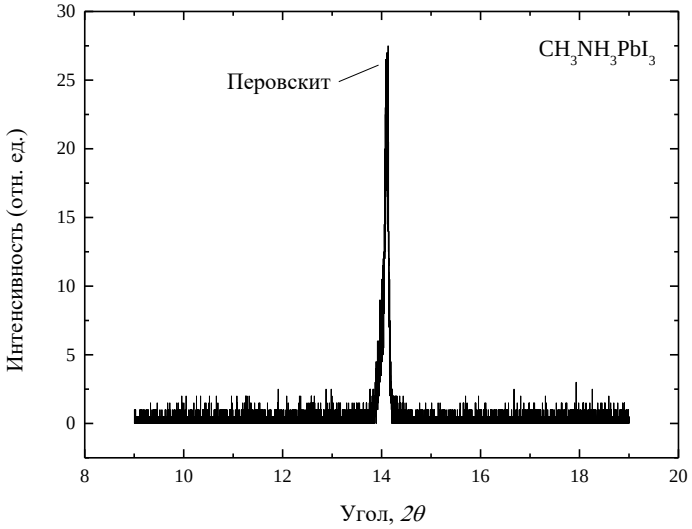


Рисунок 2.14 – Рентгеновская дифрактограмма пленок йодистого перовскита. Пик на 14,10° соответствует – $CH_3NH_3PbI_3$

Рентгеновская дифрактограмма пленок смешанного перовскита представлена на рисунке 2.15. Пик перовскита приходится на 14,21°. Это говорит о том, что перовскит $CH_3NH_3PbI_{2,75}Br_{0,25}$ имеет меньшую постоянную решетки в

сравнении с $CH_3NH_3PbI_3$. Также проявляется слабый пик прекурсора PbI_2, что свидетельствует о неполном преобразовании прекурсоров.

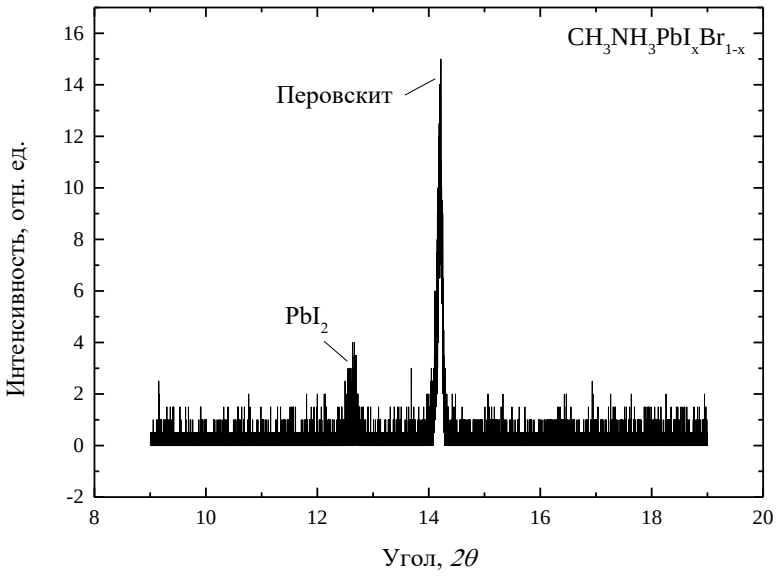


Рисунок 2.15 – Рентгеновская дифрактограмма пленок смешанного перовскита. Пик на 14,21° соответствует – $CH_3NH_3PbI_{2,75}Br_{0.25}$

На рисунке 2.16 представлена рентгеновская дифрактограмма бромистого перовскита. Пик перовскита $CH_3NH_3PbBr_3$ приходится 14,92°, что свидетельствует о самой малой постоянной решетки по сравнению с остальными образцами.

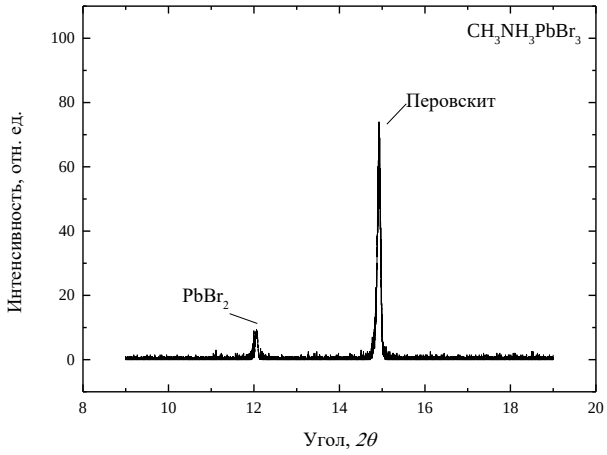


Рисунок 2.16 – Рентгеновская дифрактограмма пленок бромистого перовскита. Пик на 14,92° соответствует – $CH_3NH_3PbBr_3$

На рисунке 2.17 представлены пики дифрактометрии для перовсиктов $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbI_{2,75}Br_{0,25}$, $CH_3NH_3PbBr_3$. Хорошо видно, что увеличение доли брома уменьшает постоянную кристаллической решетки. Это связано с меньшим размером иона Br^-, в сравнении с I^-. Так 8,3% брома в составе галогенов в смешанном перовските уменьшает постоянную решетки на 0,74%. Полная же замена йода бромом уменьшает постоянную решетки на 5,7%.

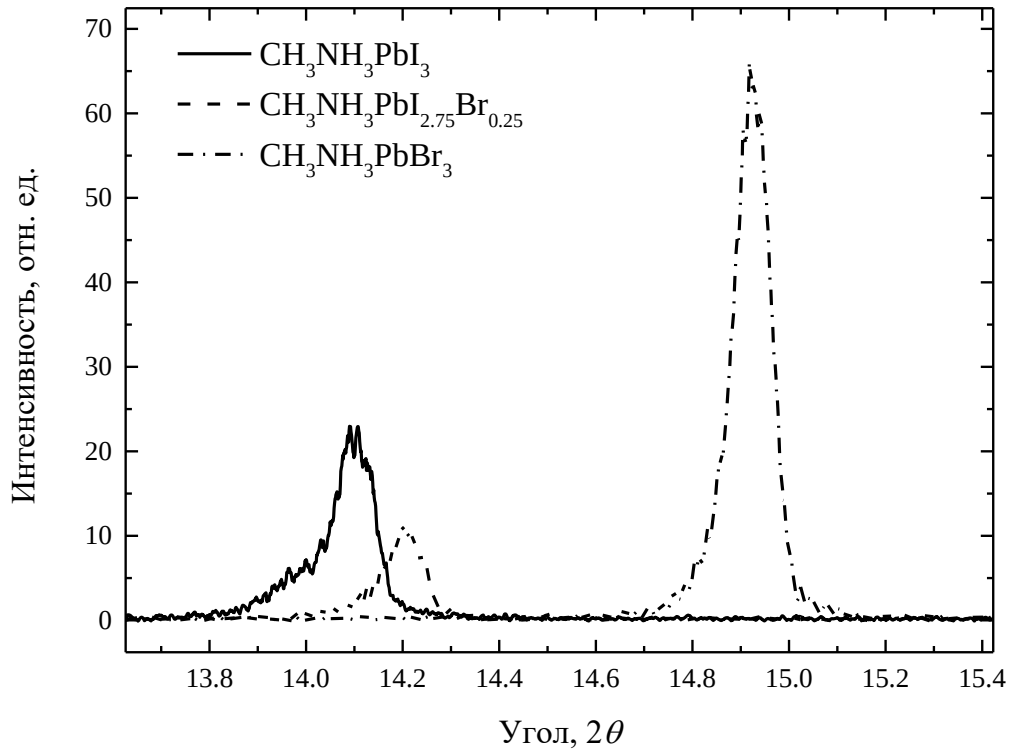


Рисунок 2.17 – Рентгеновская дифрактограмма пленок перовскита с различным составом галогенов

2.3 Теоретические модели и программы

2.3.1 Моделирование оптических свойств пористого кремния в рамках приближения эффективной среды

В простейшем случае пористый кремний можно рассматривать как ГС из двух сред, а именно: химически чистый кремний и воздух. Кремний в такой модели состоит из ориентированных эллипсоидов, в которой равновероятный все компоненты системы. Если характерные размеры этих эллипсоидов будут много меньше длин волн падающего излучения, но больше размеров, при которых проявляется КРЭ, то можно использовать электростатическое приближение теории эффективной среды (см. п. 1.1.4-1.1.5).

Тогда в инфракрасном спектральном диапазоне пленки пористого кремния можно представить в качестве однородной оптической среды с эффективной диэлектрической проницаемостью, зависящей от проницаемости нанокристаллов кремния и пор согласно обобщенной формуле Бруггемана (8):

$$P\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_1}{\varepsilon_{eff}+L_1\left(\varepsilon_1-\varepsilon_{eff}\right)}+(1-P)\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_2}{\varepsilon_{eff}+L_2\left(\varepsilon_2-\varepsilon_{eff}\right)}=0, \qquad (14)$$

где ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость; P — пористость среды; ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости пор и нанокристаллов кремния, соответственно; и L_1 и L_2 — факторы деполяризации пор и нанокристаллов кремния.

Для описания оптических свойств анизотропных пленок SiNWs обычно рассматривают ансамбли эллипсоидов вращения из нанокристаллического кремния и пор с примерно одинаковыми факторами деполяризации ($L_1 = L_2$), зависящими от условий получения [93]. Поскольку размеры нанокристаллов в исследуемых мезопористых слоях имеют значения порядка 10 нм или больше, то при описании поведения носителей заряда в них квантово-размерные эффекты можно не учитывать, и оптические свойства в ИК диапазоне могут быть описаны классической моделью Друде-Лоренца [43]:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}, \tag{15}$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость (ε_∞ = 11,7 для c-Si), $\omega_\text{р}$ – плазменная частота ($\omega_\text{р} = \sqrt{\frac{e^2 N_p}{m^* \varepsilon_0}}$, где e – заряд электрона, $N_\text{р}$ – концентрация свободных носителей заряда, m^* – эффективная масса носителей заряда, ε_0 – диэлектрическая постоянная), τ – время релаксации по импульсу, ω – частота падающего излучения.

Анизотропия формы нанокристаллов кремния может быть описана фактором деполяризации, зависящим от отношения полуосей эллипса, *x*, который в случае направления электрического поля вдоль оси вращения дается выражением [94]:

$$L_\parallel = \frac{1}{1-x^2}\left(1 - x\frac{\arcsin\sqrt{1-x^2}}{\sqrt{1-x^2}}\right). \tag{16}$$

Для перпендикулярного направления поля соответствующий фактор деполяризации ($L_\perp$) находится из условия нормировки [43]: $L_\parallel + 2L_\perp = 1$.

С помощью соотношений (14)-(16) в среде Mathcad (Приложение А) была рассчитана эффективная диэлектрическая проницаемость и соответствующие оптические характеристики ПК и SiNWs.

2.3.2 Межзонное поглощение в органометаллических перовскитах

Коэффициенты оптического поглощения пленок ОМП были рассчитаны из спектров пропускания:

$$\alpha = -\ln(T/(1-R))/d, \tag{17}$$

где α – коэффициент поглощения, *z*– толщина пленки перовскита, T – коэффициент пропускания, R –коэффициент отражения. Значение толщины полученных пленок органометаллического перовскита известны из данных сканирующей электронной микроскопии.

Для анализа спектров поглощения органометаллических перовскитов был проведен расчет коэффициента поглощения света для прямого разрешенного перехода с учетом экситонных эффектов, для чего использовалась следующая формула [95]:

$$\alpha_1 = A \int_0^{\infty} \frac{\gamma S(E')\sqrt{E'}dE'}{(E-E')^2+\gamma^2}, \tag{18}$$

где $E = (h\nu - E_{g1})/E_{ex}$ – приведенная энергия, $h\nu$ – энергия фотона, $\mathrm{S(E)} = 2\pi/\{\sqrt{\mathrm{E}}\big(1\text{-}\exp\big(\text{-}2\pi/\sqrt{\mathrm{E}}\big)\big\}$ – фактор усиления вследствие экситонных эффектов, E_g – величина запрещенной зоны, E_{ex} – энергия связи экситона (экситонный Ридберг), γ – параметр затухания для экситонного перехода, зависящий, вообще говоря, от температуры, A – константа.

Далее предполагалось, что экситон является слабосвязанной частицей типа экситона Ванье-Мотта и его дискретный спектр описывается следующей формулой [95]:

$$\alpha_{ex}(h\nu) = B\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{\gamma}{n^3}}{\left(E+\frac{1}{n^2}\right)^2+\gamma^2}, \tag{19}$$

где n=1,2,3,… – номер возбужденного состояния экситона, B – некоторая константа, пропорциональная силе осциллятора перехода.

Обычно для аппроксимации учитывают первые несколько экситонных уровней [95]. Хорошая аппроксимация достигалась уже при учете основного состояния ($n = 1$). Это может свидетельствовать о том, что энергия связи не превышает энергию теплового возбуждения при комнатной температуре (26 мэВ) либо, что экситонные пики характеризуются значительным уширением, что определяется параметром γ.

Отметим, что вклад в коэффициент поглощения света при энергиях фотонах больше края фундаментального поглощения могут давать прямые дипольно-запрещенные переходы между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, предсказанные в работах [95, 96]. Вклад таких переходов без учета экситонных эффектов был аппроксимирован следующей формулой [97]:

$$\alpha_2 = A_2 \frac{(1+f(h\nu)^3)f(h\nu)\exp\big(\pi f(h\nu)\big)}{\sinh\big(\pi f(h\nu)\big)}\big(h\nu - E_{g2}\big)^{\frac{3}{2}}, \tag{20}$$

где E_{g2} – величина соответствующего энергетического зазора, $f(h\nu) = \sqrt{\frac{E_g'}{h\nu - E_g'}}$ – приведенная энергия, A_2 – некоторая величина, определяющая силу осциллятора перехода.

В области hν < E_{g2} предполагалось, что коэффициент поглощения равен $\alpha_1 + \alpha_{ex}$ а для области hν > E_{g2} дается суммой $\alpha_1 + \alpha_2$. Из аппроксимации спектров поглощения формулами (18)-(20) были получены значения E_{g1} и E_{g2}.

2.3.3 Одномерное уравнение диффузии носителей заряда

Одномерное уравнение диффузии описывает движение избыточных носителей заряда в полупроводнике после фотовозбуждения [98]:

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} - \frac{N(x,t)}{\tau_B} + G(x,t), \quad (21)$$

где D – коэффициент диффузии, τ_B – время жизни носителей в объёме, $G(x,t)$ – член, отвечающий за генерацию носителей заряда возбуждающим импульсом.

При наличии в пленке перовскита электрического поля движение электронов и дырок рассматривалось отдельно. В этом случае их диффузия описывается соотношениями:

$$\frac{\partial N_n(x,t)}{\partial t} = D_n\frac{\partial^2 N_n(x,t)}{\partial x^2} + \mu_n E\frac{\partial N_n}{\partial x} + \mu_n N_n\frac{\partial E}{\partial x} - \frac{N_n(x,t)}{\tau_B} + G(x,t), \quad (22)$$

$$\frac{\partial N_p(x,t)}{\partial t} = D_p\frac{\partial^2 N_p(x,t)}{\partial x^2} + \mu_p E\frac{\partial N_p}{\partial x} + \mu_p N_p\frac{\partial E}{\partial x} - \frac{N_p(x,t)}{\tau_B} + G(x,t), \quad (23)$$

где индексы n и p относятся к электронам и дыркам соответственно, E – напряженность электрического поля, μ – подвижность электронов и дырок.

В начальный момент времени концентрация избыточных носителей принимается равной нулю:

$$N(x,0) = 0. \quad (24)$$

Количество фотогенерированных носителей заряда пропорционально мощности возбуждающего сигнала:

$$G(x,t) \propto I(x,t) * e^{-\alpha x}, \quad (25)$$

где α – коэффициент поглощения на длине волны возбуждения, а профиль возбуждающего сигнала $I(x, t)$ моделируется распределением Гаусса $I(x,t) \propto e^{-\frac{4t^2}{w^2}ln2}$, где w – полуширина возбуждающего сигнала. Также

использованы стандартные граничные условия, описывающие рекомбинацию на фронтальной (уравнение 26) и задней (уравнение 27) поверхностях:

$$\left.\frac{\partial N(x,t)}{\partial x}\right|_{x=0} = \frac{S_F}{D} N(0,t), \tag{26}$$

$$\left.\frac{\partial N(x,t)}{\partial x}\right|_{x=L} = -\frac{S_B}{D} N(L,t), \tag{27}$$

где S_F и S_B– скорости поверхностной рекомбинации, соответственно, на передней и задней стороне, L – толщина слоя.

Чтобы на основании рассчитанных профилей получить кинетику люминесценции $I_{PL}(t)$, нужно вычислить интеграл:

$$I_{PL}(t) = \int_0^L N_n(x,t) N_p(x,t) dx\,, \tag{28}$$

Численное решение уравнения диффузии проводилось с использованием метода Кранка-Николсона (см. Приложение Б), для чего была написана программа в среде Python (см. Приложение В).

Плотность фототока рассчитывалась из соотношения:

$$I(t) = \frac{\sigma(t) A}{L} \int_0^L \mathcal{E}(x,t) dx\,, \tag{29}$$

где A – площадь образца, $L = L_{Si} + L_{OMP}$ – полная толщина и напряженность электрического поля $\mathcal{E}(x,t)$, зависящая от встроенного поля в перовските, приложенного напряжения и интенсивности фотовозбуждения, σ(t) – проводимость всего образца, определяется формулой:

$$\sigma(x,t) = q_n \mu_n n(x,t) + q_p \mu_p p(x,t) + \sigma_0(x), \tag{30}$$

где σ_0 – темновая проводимость, принятая 1 См/см и 10^{-3} См/см, для *Si* и МГП, соответственно.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование оптоэлектронных свойств анизотропных кремниевых наноструктур

Были исследованы пленки мезопористого кремния, полученные электрохимическим травлением (110)-ориентированных кристаллических кремниевых пластин p-типа проводимости (легированных бором) с удельным сопротивлением 1–5 мОм·см. В качестве электролита использован водный раствор фтористоводородной кислоты (см. п. 2.1.1). Также исследовались нанонити, полученные методом МИХТ на кремниевых подложках p-типа проводимости и ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 10–20 Ом·см [99].

Рисунок 3.1 показывает спектры пропускания пленки пористого кремния, измеренные для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно к кристаллографическому направлению [001].

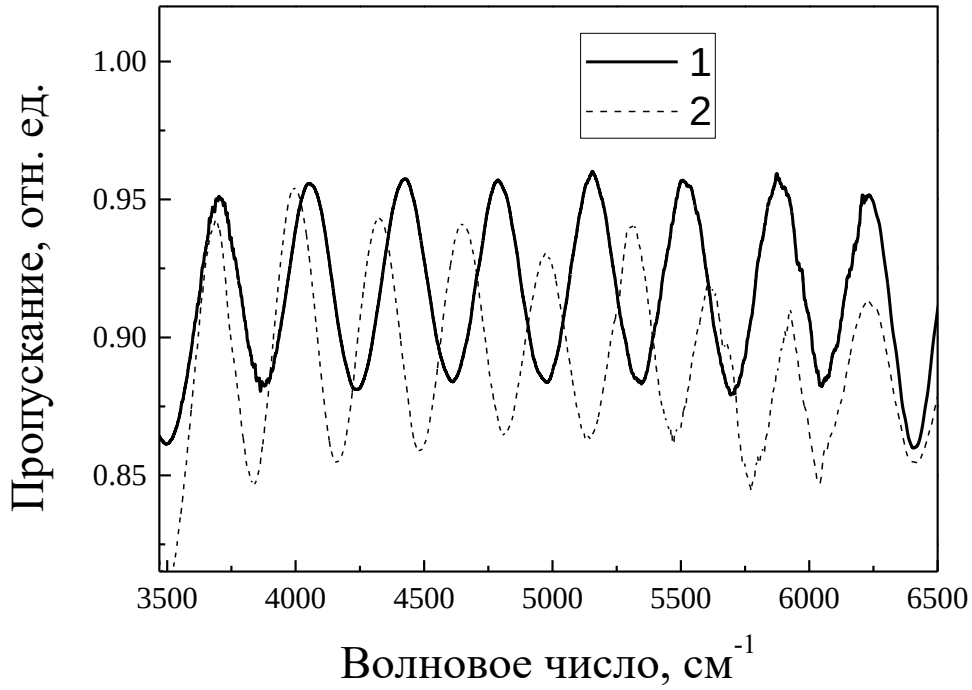


Рисунок 3.1 – Спектры пропускания анизотропной пленки пористого кремния (L = 10 мкм, P = 60%) измеренные для поляризации света параллельно (1) и перпендикулярно (2) к кристаллографическому направлению [001]

Пропускание модулируется набором максимумов и минимумов вследствие интерференции Фабри-Перо в тонкой пленке. Видно, что период интерференции отличается для различных направлений поляризации. Это свойство фактически свидетельствует об анизотропии в плоскости эффективного показателя преломления пористого кремния. Эта анизотропия связана с анизотропией формы нанокристаллов кремния и пор внутри пористого кремния, приводящей к двойному преломлению (двулучепреломления) при нормальном падении неполяризованного света.

Рисунок 3.2 показывает поляризационные спектры пропускания значительно более толстой пленки пористого кремния, для которого эффекты интерференции не выражены так резко. На рисунке 3.2 можно увидеть, что коэффициент пропускания больше для света, поляризованного вдоль кристаллографического направления [001], чем для перпендикулярной поляризации. Этот эффект может быть связан с анизотропией поглощения (дихроизм) в результате взаимодействия ИК-излучения со свободными носителями зарядов (свободных дырок) в анизотропных кремниевых нанокристаллах [100].

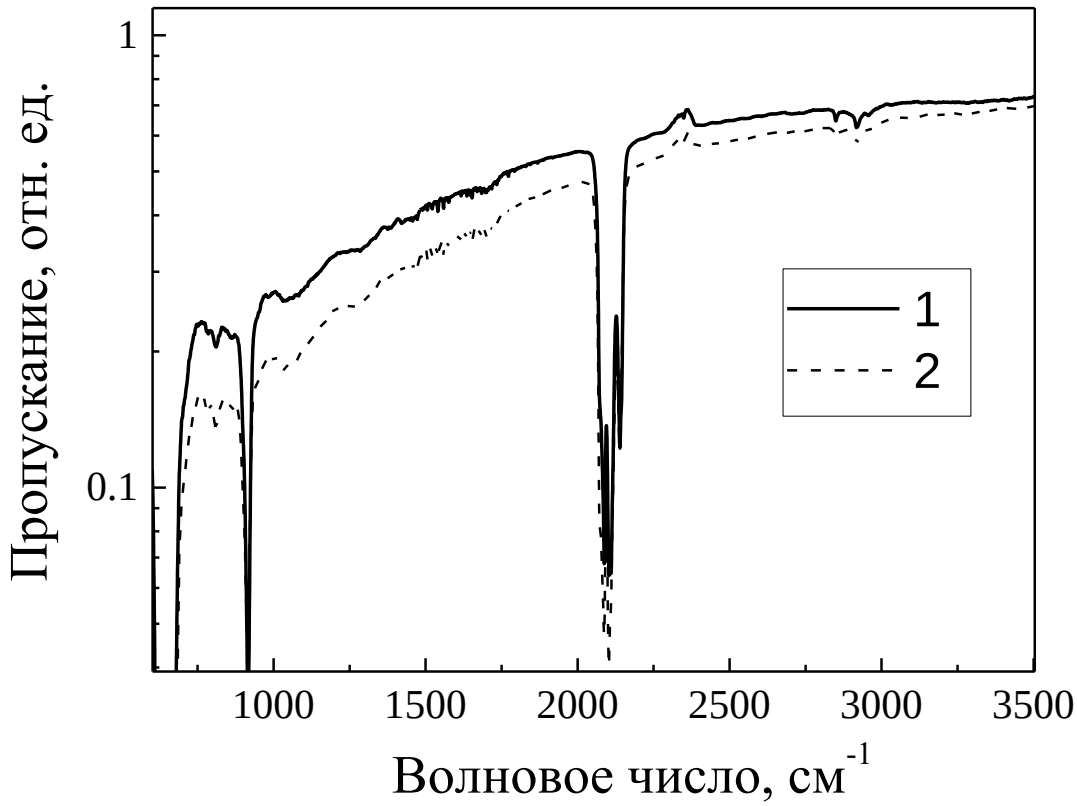


Рисунок 3.2 – Спектры пропускания анизотропной пленки пористого кремния (L = 60 мкм, P = 60%), измеренные для поляризации света параллельно (1) и перпендикулярно (2) кристаллографическому направлению [001]

Проведенные измерения в среднем и дальних инфракрасных областях спектра под неперпендикулярными углами падения показали аналогичные двулучепреломление и дихроизм в массивах кремниевых нанонитей. Однако, наблюдение оптической анизотропии было осложнено вкладом фактора Френеля в коэффициенты отражения кремниевых нанонитей и c-Si подложки. Для иллюстрации оптического пропускания кремниевых нанонитей при нормальном падении света на рисунке 3.3 показаны спектры для c-Si подложки и слоев нанонитей кремния на подложке c-Si с двумя разными длинами нанонитей (L). Можно видеть, что в спектральной области 1000-4000 см$^{-1}$ пропускание кремниевых нанонитей с L = 1,5-2,5 мкм выше 50% [99].

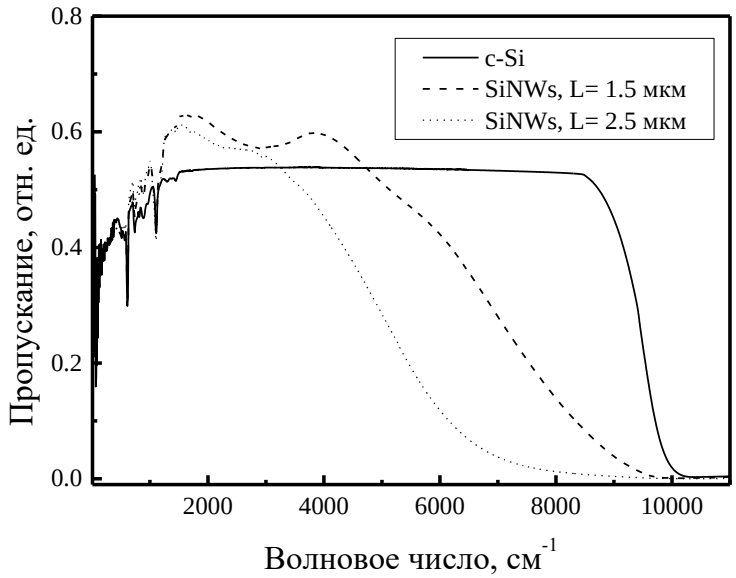


Рисунок 3.3 – Спектры пропускания пленок кремниевых нанонитей с L = 1,5 (штриховой пунктир) и 2,5 мкм (точеный пунктир) с пористостью P = 70%. Спектр пропускания c-Si подложки - сплошная линия

В результате проведенных расчетов в рамках модели эффективной среды (см. п. 2.3.1) было установлено, что максимальная величина двулучепреломления ансамблей кремниевых нанонитей, определяемая как абсолютная разность значений показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей: $\Delta n=n_e-n_o$, достигается при пористости 0,6 (фактор заполнения 0,4). В то же время для наноструктур в виде системы параллельных плоскостей максимум двулучепреломления приходится на меньшее значение пористости (рисунок 3.4б).

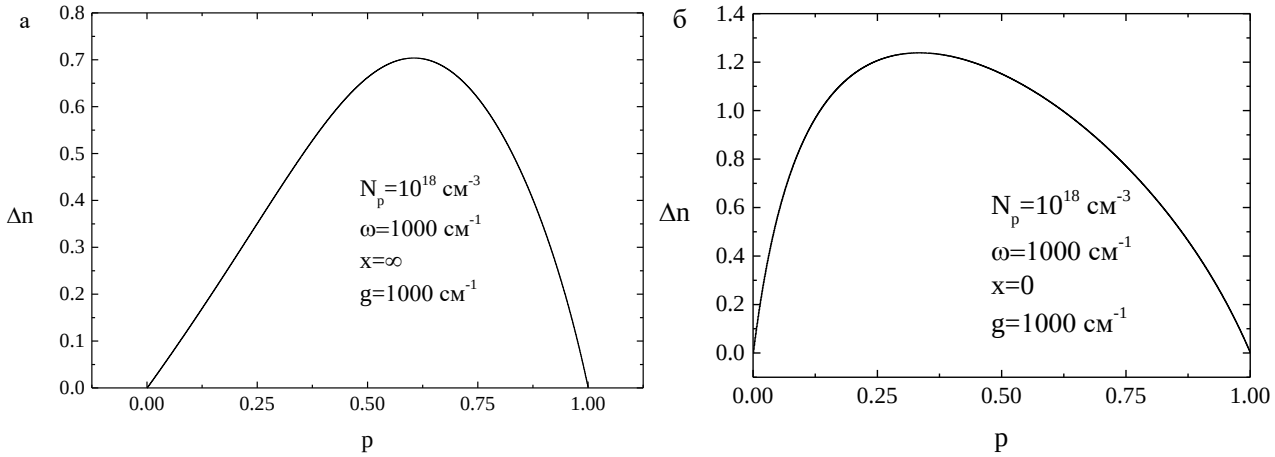


Рисунок 3.4 – Зависимость двулучепреломления ($\Delta n= n_o - n_e$) для ансамбля нанонитей кремния от пористости системы (а) и параллельных плоскостей (б). Частота падающего излучения 1000 см$^{-1}$, концентрация свободных носителей заряда 10^{18} см$^{-3}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$

Согласно моделированию, параллельные плоскости ведут себя, как отрицательный одноосный кристалл с оптической осью, направленной по нормали к плоскостям, т. к. двулучепреломление имеет отрицательный знак. При значении пористости 0,3 двулучепреломление достигает максимальной величины около 1. При больших значениях пористости в структуре остается только воздух, при малых – кремний, вследствие чего величина анизотропии снижается. В то же время для структур SiNWs максимум двулучепреломления 0,65 соответствует пористости 0,6. В отличие от плоскостей нити имеют свойства положительного одноосного кристалла с показателем преломления обыкновенного луча меньше, чем необыкновенного:

$$n_0 = Re\left(\sqrt{\varepsilon_\perp}\right) < n_e = Re\left(\sqrt{\varepsilon_\parallel}\right) \quad (31)$$

Отметим, что при значении пористости *p=0* коэффициент преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей становятся одинаковыми и равными коэффициенту преломления чистого кремния. Это связано с тем, что пористость равная нулю означает отсутствие пор в кремнии. Примерно то же происходит при значении *p=1*. Коэффициент преломления становится равным 1 как для обыкновенного, так и для необыкновенного лучей. При пористости равной единице в структуре остаётся только воздух. Это верно, как для нанонитей, так и слоёв параллельных плоскостей. Оба случая наглядно показаны на рисунке 3.5.

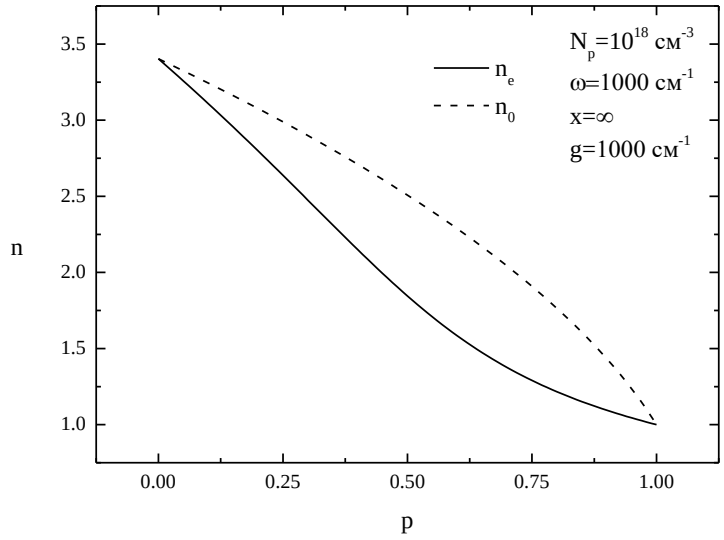


Рисунок 3.5 – Показатель преломления обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) лучей от пористости для кремниевых нанонитей. Частота падающего излучения 1000 см$^{-1}$, концентрация свободных носителей заряда 10^{18} см$^{-3}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$

Отличия в величине двулучепреломления между наноструктурами с различным фактором анизотропии видны на рисунке 3.6. Двулучепреломление меняется от отрицательного до положительного при изменении отношении

полуосей эллипсоида от 0 до максимального значения. Видно, что для плоскостей (p=0) двулучепреломление сильнее.

Коэффициент поглощения среды сильно зависит от частоты излучения и достигает максимума при частотах порядка 200 см$^{-1}$, что и показано на рисунке 3.7. Коэффициент поглощения обыкновенного луча больше, чем у необыкновенного.

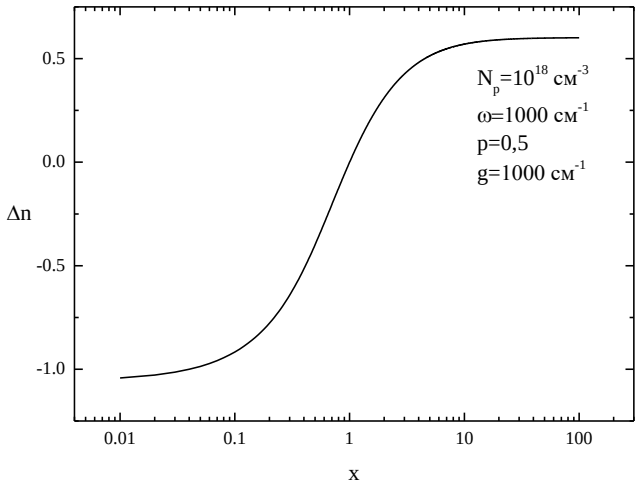


Рисунок 3.6 – Зависимость двулучепреломления от отношения полуосей. Частота падающего излучения 1000 см$^{-1}$, концентрация свободных носителей заряда 10^{19} см$^{-3}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$

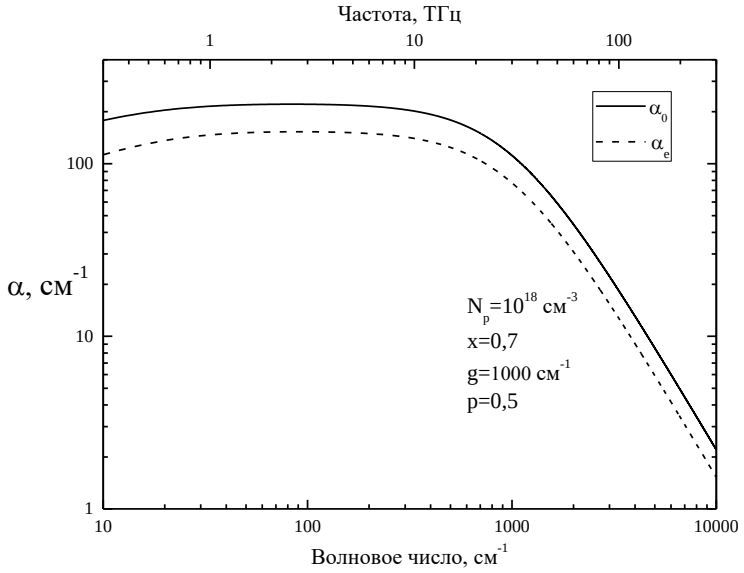


Рисунок 3.7 – Зависимости коэффициента поглощения среды для обыкновенного (α_o) и необыкновенного лучей (α_e) от частоты падающего излучения. Пористость *p*=0,5, отношение полуосей эллипса *x*=0,7, концентрация свободных носителей заряда 10^{18} см$^{-3}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$

Также были рассчитаны зависимости коэффициента отражения света, падающего под прямым углом, от частоты падающего излучения (рисунок 3.8а).

На следующем рисунке 3.8б приведена зависимость разности коэффициентов отражения от частоты падающего излучения. С увеличением частоты происходит уменьшение отражения. В области высоких частот коэффициент отражения в целом постоянен.

Свободные носители заряда существенно влияют на оптические свойства исследуемых нанокомпозитов, в том числе слоев пористого кремния. Рассмотрим влияние свободных носителей заряда на двулучепреломление подобных структур.

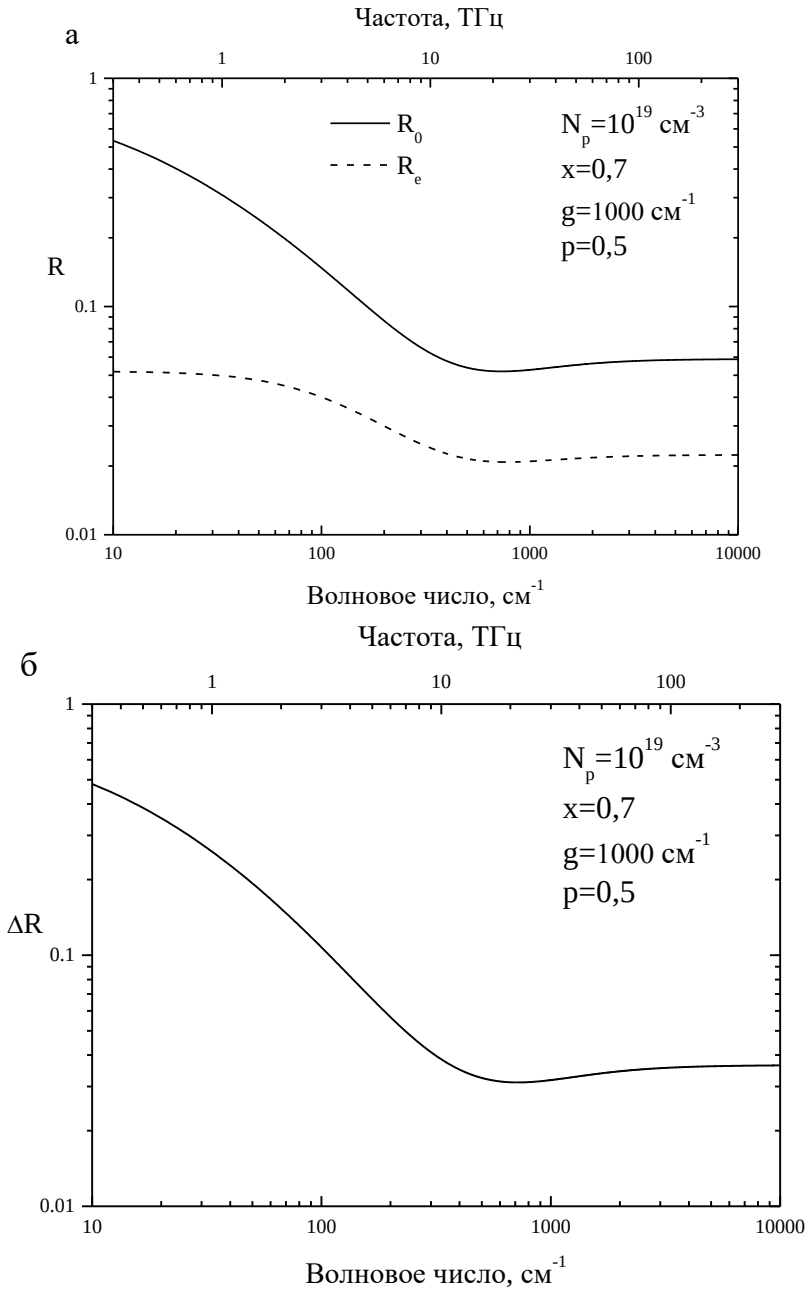


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента отражения от частоты (а) и разности коэффициентов отражения (б) падающего излучения. Пористость p=0,5, отношение полуосей эллипса x=0,7, концентрация свободных носителей заряда 10^{19} см$^{-3}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$

Как видно из рисунка 3.9, вклад свободных носителей заряда в двулучепреломление наблюдается при концентрации больше или равных 10^{18} см$^{-3}$. Увеличение концентрации приводит к проявлению минимума в зависимости двулучепреломления от частоты (рисунок 3.10).

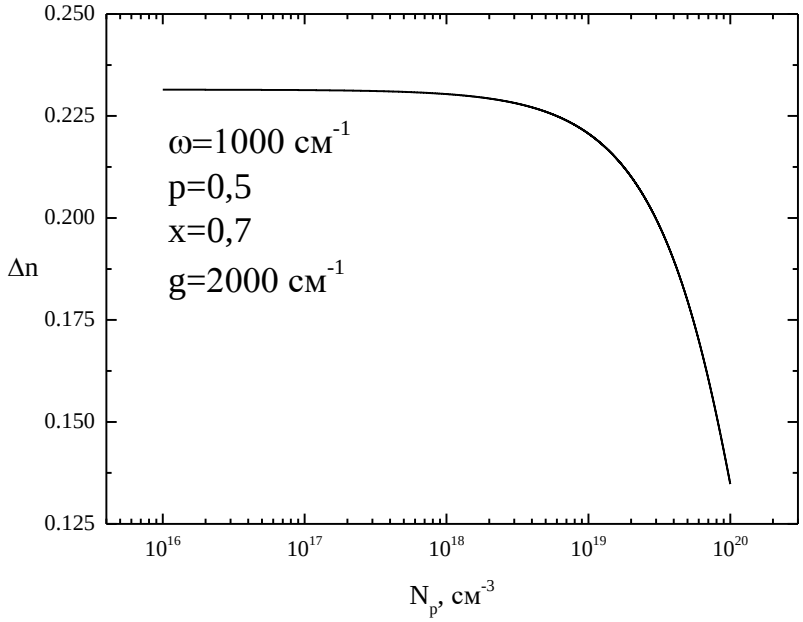


Рисунок 3.9 – Зависимость двулучепреломления от концентрации свободных носителей заряда. Пористость 0,5, частота падающего излучения 1000 см$^{-1}$, константа затухания 2000 см$^{-1}$, отношение полуосей x=0,7

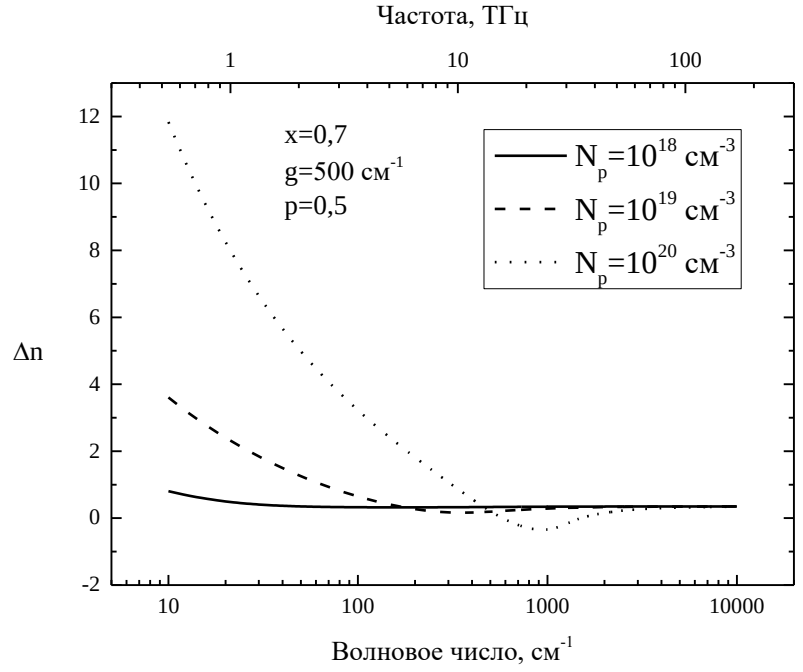


Рисунок 3.10 – Зависимость двулучепреломления от частоты падающего излучения, для различных концентраций. Пористость *p*=0,5, отношение полуосей эллипса *x*=0,7, константа затухания 500 см$^{-1}$

Как показал выполненный теоретический анализ, свободные носители заряда в полупроводниковых наноструктурах с концентрацией больше 10^{18} см$^{-3}$ оказывают большое влияние также на поглощение света и его анизотропию (дихроизм) в ИК области спектра (рисунок 3.11а).

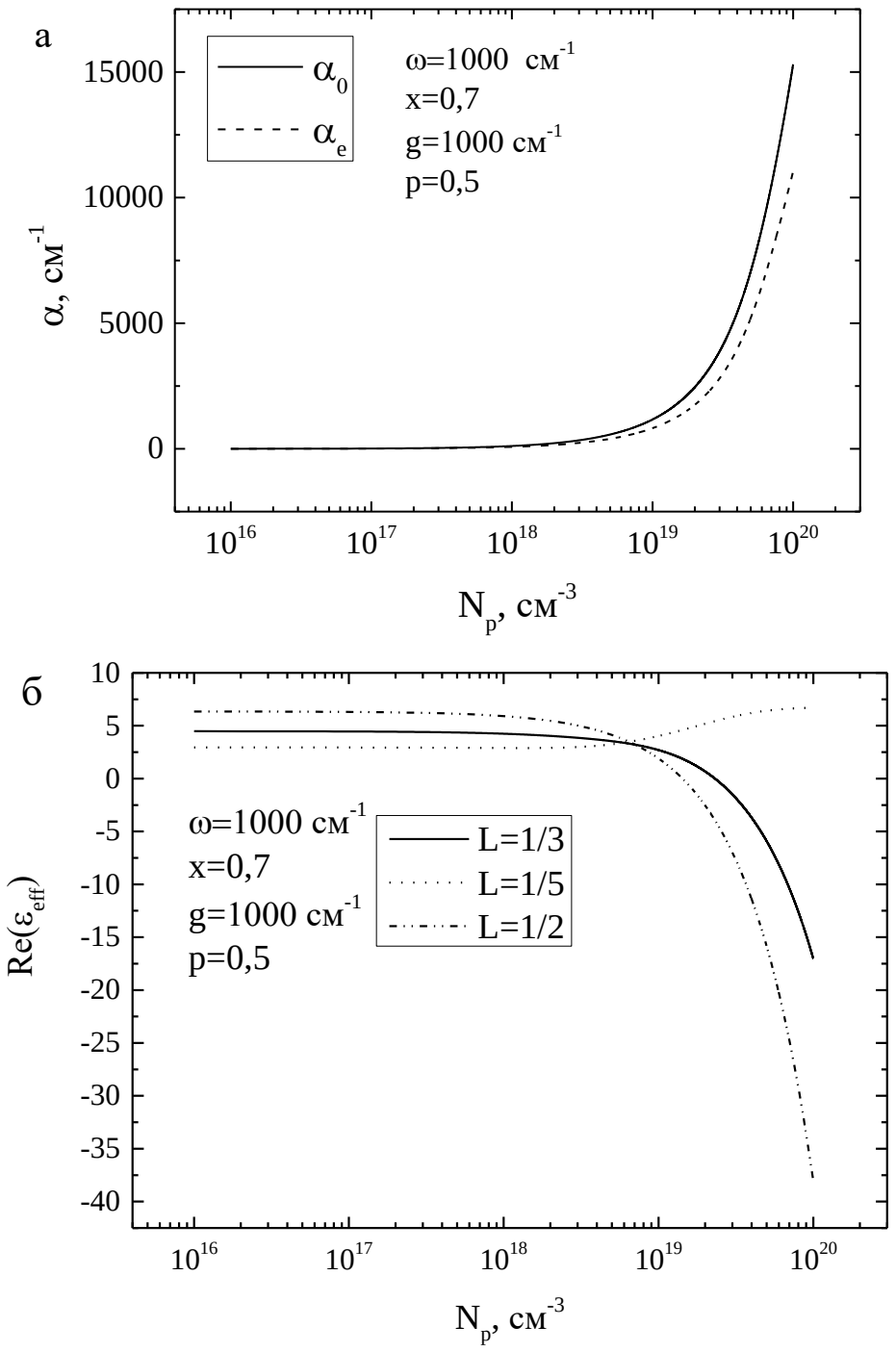


Рисунок 3.11 – Зависимости коэффициента поглощения среды для обыкновенного (α_o) и необыкновенного лучей (α_e) (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б) от концентрации свободных носителей заряда. Частота падающего излучения 1000 см$^{-1}$, константа затухания 1000 см$^{-1}$, отношение полуосей 0,7, пористость 0,5

Воздействие свободных носителей заряда особенно сильно проявляется при малых значениях константы затухания g. Это величины порядка $1{,}5*10^{13}$ $с^{-1}$ (500 $см^{-1}$). При таких значениях проявляются качественно новые эффекты. Это может быть связано с увеличением влияния свободных носителей заряда, т. к. затухание сильно снижает их воздействие.

Так, например, может происходить смена знака действительной части эффективной диэлектрической проницаемости. Это показано на рисунке 3.11б для различных форм анизотропии. Концентрация свободных носителей заряда, при которой происходит смена знака, зависит в основном от коэффициента затухания g.

Установлено, что зависимость величины двулучепреломления от пористости, при высоких значениях концентрации свободных носителей заряда и малых значениях константы затухания, может иметь не один, а несколько экстремумов (рисунок 3.12).

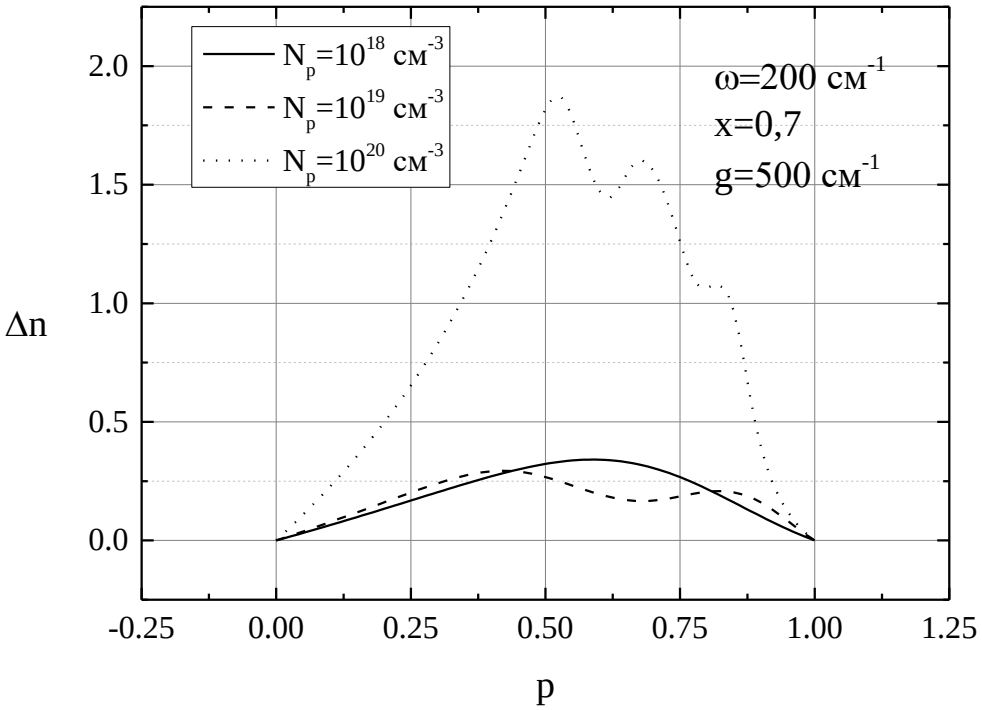


Рисунок 3.12 – Зависимость двулучепреломления ($\Delta n=n_e-n_o$) от пористости для нанонитей, для различных концентраций свободных носителей заряда

Сильное влияние свободные носители заряда оказывают и на отражение и поглощение. Как видно из данных рисунка 3.13 рост числа свободных носителей заряда увеличивает коэффициент отражения и разность коэффициентов отражения обыкновенного и необыкновенного лучей. Минимум отражения смещается в сторону более высоких частот, а при концентрации $N_p = 10^{24}$ $м^{-3}$ (10^{18} $м^{-3}$) вовсе не проявляется. Примерно также обстоит дело и с ΔR, только эти эффекты сильнее проявляются. Так при концентрации $N_p = 10^{26}$ $м^{-3}$ (10^{20} $м^{-3}$) максимум почти в два раза больше, чем при концентрации свободных носителей

заряда N_p = 10^{25} м$^{-3}$ (10^{19} м$^{-3}$). При более высоких значениях константы затухания зависимости становятся более сглаженными, что связано с уменьшением вклада свободных носителей заряда в отражение.

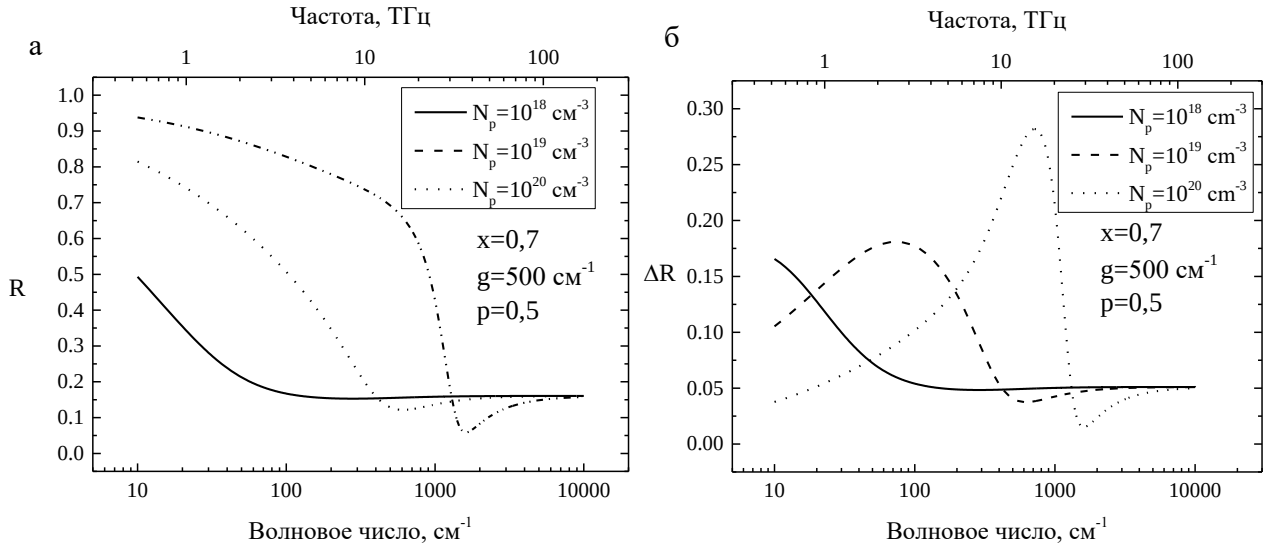


Рисунок 3.13 – Зависимости коэффициента отражения (а) и разности коэффициентов отражения (б) от частоты падающего излучения, для различных концентраций свободных носителей заряда. Пористость *p*=0,5, отношение полуосей эллипса *x*=0,7, константа затухания 500 см$^{-1}$

Выводы теории эффективной среды слоев пористого кремния и SiNWs были проверены экспериментально. Рисунок 3.14 показывает спектры дифференциального пропускания пленок пористого кремния, представляющего собой разницу между пропусканием, измеренным (черные кружки) и рассчитанным (линии), для поляризации света параллельно и перпендикулярно кристаллографическому направлению в плоскости [001]. На рисунке 3.14 видно, что дифференциальное пропускание немонотонно зависит от частоты излучения (волнового числа). Эта зависимость сильно меняется от толщины слоя пористого кремния. Экспериментальный спектр пористого кремния пленки с L = 60 мкм качественно подобен расчетному [101]. Высокочастотный максимум дифференциального перехода вблизи 1000 см$^{-1}$ (частота 20 ТГц) может быть объяснен эффектом конкуренции между поглощением Друде свободными носителями заряда и связанным с плазмой отражением в пористом кремнии. Концентрация свободных носителей заряда в пористом кремнии, согласно моделированию, составляет около 10^{19} см$^{-3}$, на порядок меньше, чем в соответствующей c-Si подложке. Уменьшение концентрации можно объяснить захватом носителей (дырок) на состояниях дефектов на развитой поверхности кремниевых нанокристаллов [100].

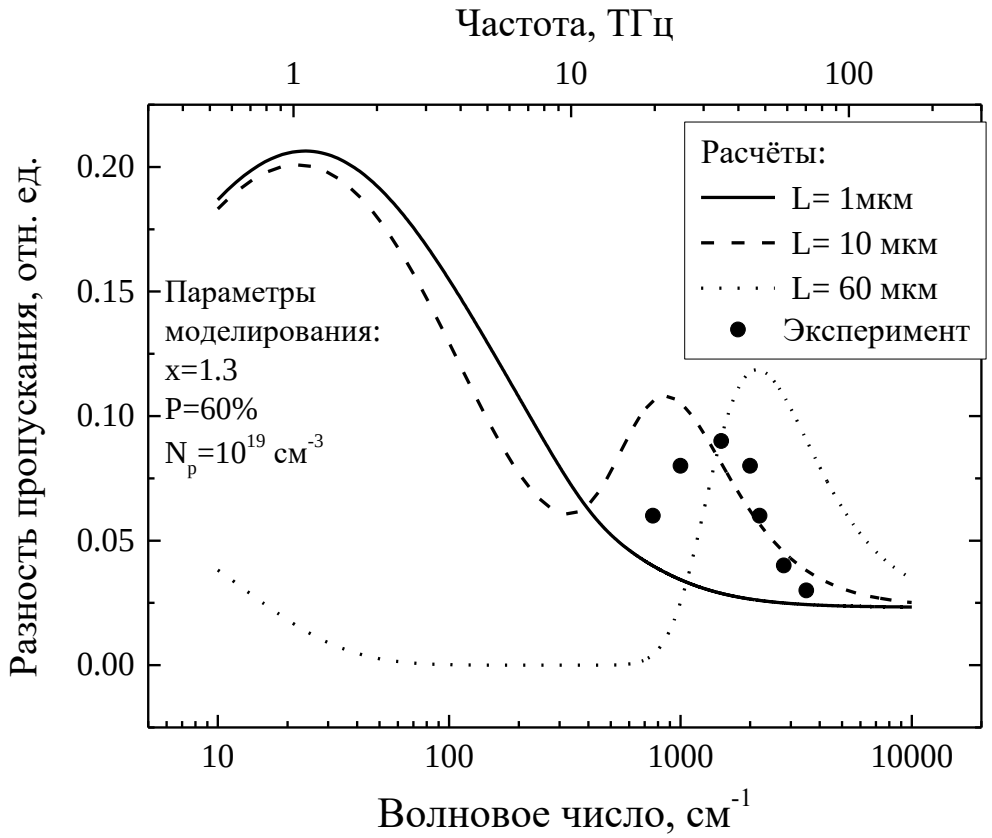


Рисунок 3.14 – Расчетные (линии) и измеренные дифференциальные спектры пропускания пленок пористого кремния. Экспериментальные данные соответствуют образцам, приготовленным из сильно легированных бором c-Si пластин с удельным сопротивлением 1-5 мОм·см и ориентацией поверхности (110) [101]

Из спектров оптического пропускания оценены значения дифференциального поглощения (дихроизма) пленок анизотропного пористого кремния (представлены в логарифмической шкале на рисунке 3.15). На том же рисунке представлены значения, рассчитанные с помощью формул (14)-(16).

Экспериментальные данные рисунке 3.15 соответствуют разности коэффициентов поглощения, измеренных для поляризации света вдоль и поперек кристаллографического направления. Как экспериментально измеренный дихроизм, так и расчетные значения, увеличиваются по степенному закону с показателем около 2 при уменьшении частоты света от 100 ТГц до 20 ТГц. Такое поведение согласуется с известной частотной зависимостью поглощения Друде (15). Для более низких частот, соответствующим дальней инфракрасной области, дихроизм медленно уменьшается из-за эффекта затухания в модели Друде-Лоренца. Результаты моделирования показывают, что дихроизм сильнее для пористого кремния с высокой концентрацией свободных носителей заряда. Полученные результаты показывают, что слои анизотропного пористого кремния могут быть использованы для контроля интенсивности электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне.

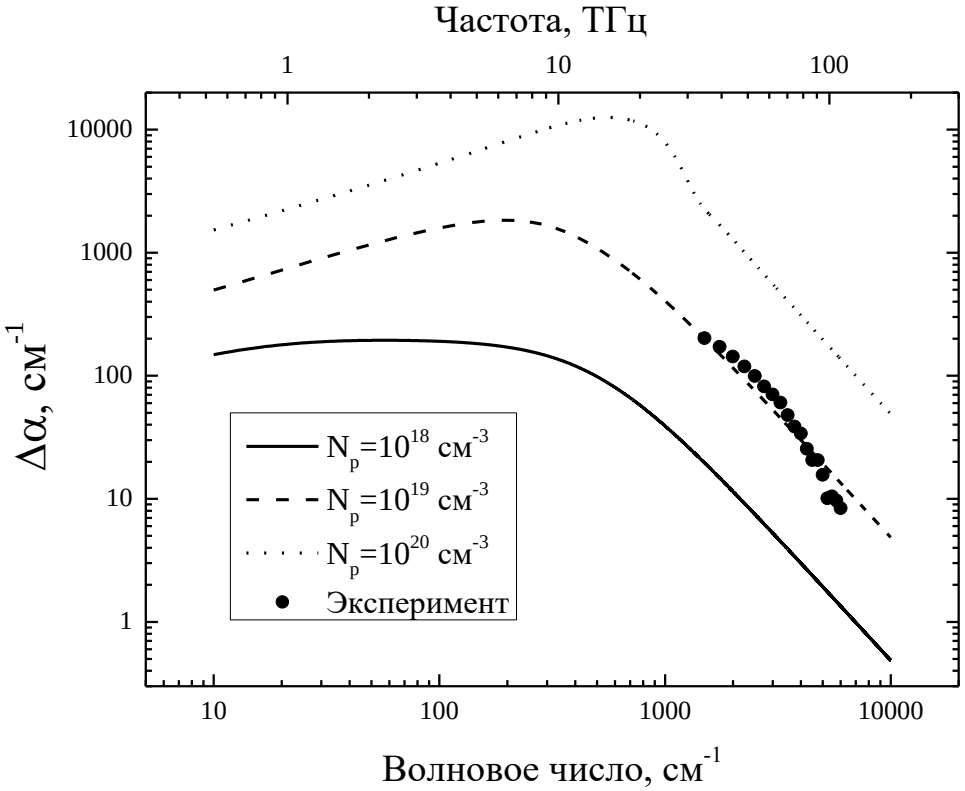


Рисунок 3.15 – Расчетные (линии) и измеренные (черные кружки) дифференциальные спектры поглощения анизотропных пленок кремния [101]

Примечательно, что последняя величина больше, чем для c-Si подложек из-за низкого эффективного показателя преломления кремниевых нанонитей, действующих как просветляющее покрытие для c-Si подложек в этой области спектра. Наблюдаемые интерференционные колебания для $L>$ 2 мкм позволили ценить эффективный показатель преломления 1,4-1,5 и пористость 70-75% массивов нанонитей, которые были в хорошем согласии с расчетами в рамках модели эффективной среды. Слои кремниевых нанонитей, демонстрируют сильное снижение общего отражения ниже 1% в спектральной области 0,3-1 мкм, что может быть использовано в антиотражающих покрытиях в фотовольтаике. Кроме того, полученные кремниевые нанонити демонстрируют эффективную ФЛ в спектральной области 600-1000 нм, что объясняется излучательной рекомбинацией экситонов, заключенных в нанокристаллах Si с размерами 2-5 нм, расположенных на боковых стенках кремниевых нанонитей. ФЛ кремниевых нанонитей можно использовать для преобразования с понижением частоты энергии УФ фотонов для повышения эффективности солнечных элементов на основе c-Si. Численное моделирование на основе уравнений (14)-(16) предсказывает эффект свободных носителей заряда с концентрацией порядка и выше 10^{18} см$^{-3}$ в сердцевинах кремниевых нанонитей на их коэффициент пропускания в спектральном диапазоне 500-7000 см$^{-1}$ показало хорошее согласие с экспериментом (рисунок 3.16).

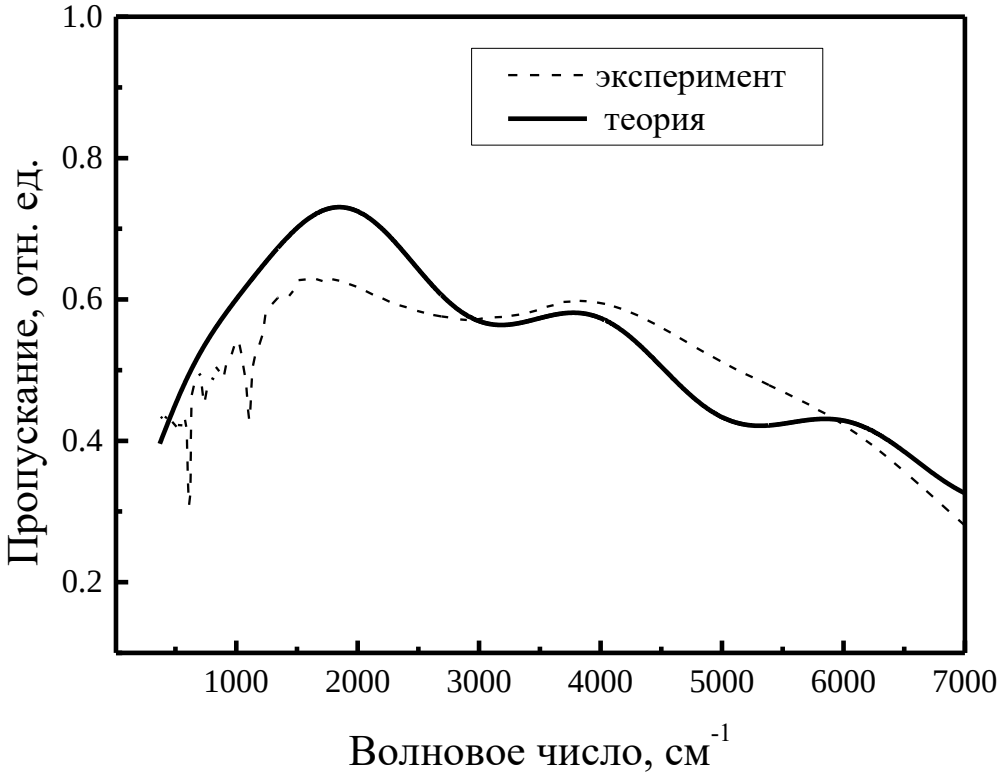


Рисунок 3.16 - Экспериментально измеренные (пунктир) и теоретические (сплошная линия) спектры пропускания пленок кремниевых нанонитей с L = 1,5 мкм и концентрацией свободных носителей заряда 10^{18} см$^{-3}$

3.2 Исследование оптоэлектронных свойств органометаллических перовскитов

В этом разделе приведены исследования важнейших фундаментальных свойств органометаллических перовскитов. Исследованы оптические свойства пленок ОМП с различным составом галогенов, полученных двухступенчатым методом осаждения. Результаты показали усиление вклада экситонов в поглощение света вблизи края запрещенной зоны в перовскитах $CH_3NH_3PbBr_3$ по сравнению с $CH_3NH_3PbI_3$. Кинетики ФЛ пленок ОМП были промоделированы одномерным уравнением диффузии носителей заряда. Продемонстрировано влияние коэффициента диффузии и поверхностной рекомбинации на свойства ОМП.

3.2.1 Зависимость ширины запрещенной зоны органометаллических перовскитов от состава галогенов

На рисунке 3.17 представлены измеренные спектры оптического поглощения пленок МГП с разным составом галогенов. Край зоны поглощения приходится на 550, 750 и 800 нм для пленок $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$ и $CH_3NH_3PbBr_3$, соответственно. Это доказывает зависимость края поглощения от состава МГП. Спектры поглощения имеют фон в районе 12-15% в длинноволновой области, связанный с оптическими потерями в связи с отражением пленки на поверхности и границе пленка/стекло. Осцилляции в

районе 800-900 нм вызваны интерференцией Фабри-Перо и указывают на высокое оптическое качество полученных пленок. Спектры перовскита с составом $CH_3NH_3PbBr_3$ имеют ярко выраженный пик поглощения на 540 нм, в сравнении с $CH_3NH_3PbI_3$, вызванный экситонными переходами [102, 103].

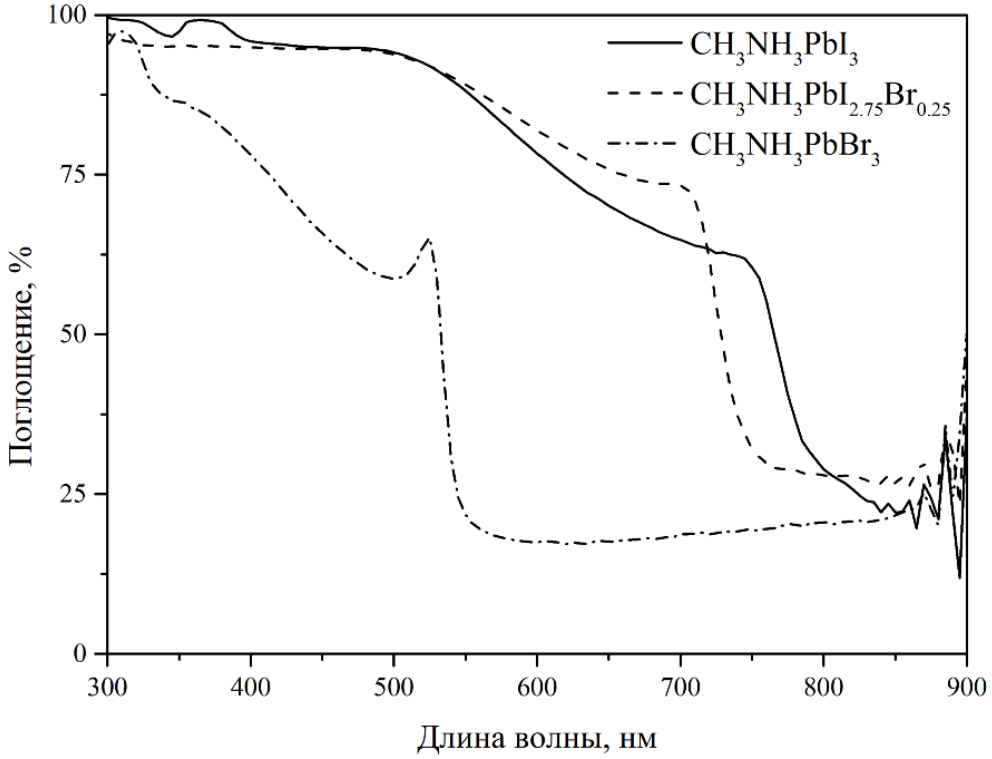


Рисунок 3.17 – Спектры поглощения пленок ОМП разного состава на кварцевой подложке. Сплошная линия соответствует $CH_3NH_3PbI_3$, пунктирная – $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$, штрихпунктирная – $CH_3NH_3PbBr_3$ [104]

Экспериментальные спектры поглощения были получены из формулы (17). Валентная зона перовскитов расщеплена на два межзонных перехода. Согласно этому предположению, были аппроксимированы спектры поглощения (линии на рисунке 3.18). При этом коэффициент поглощения прямого разрешенного перехода рассчитывался по формуле:

$$\alpha_1 = A_1 \frac{(h\nu - E_{g1})^{\frac{1}{2}}}{h\nu}, \tag{32}$$

а для прямых дипольно-запрещенных переходов – по формуле:

$$\alpha_2 = A_2 \frac{(h\nu - E_{g2})^{\frac{3}{2}}}{h\nu}, \tag{33}$$

где E_{g1} и E_{g2} – соответствующие величины запрещенной зоны, $h\nu$ – энергия фотона, A_1 и A_2 – некоторые константы.

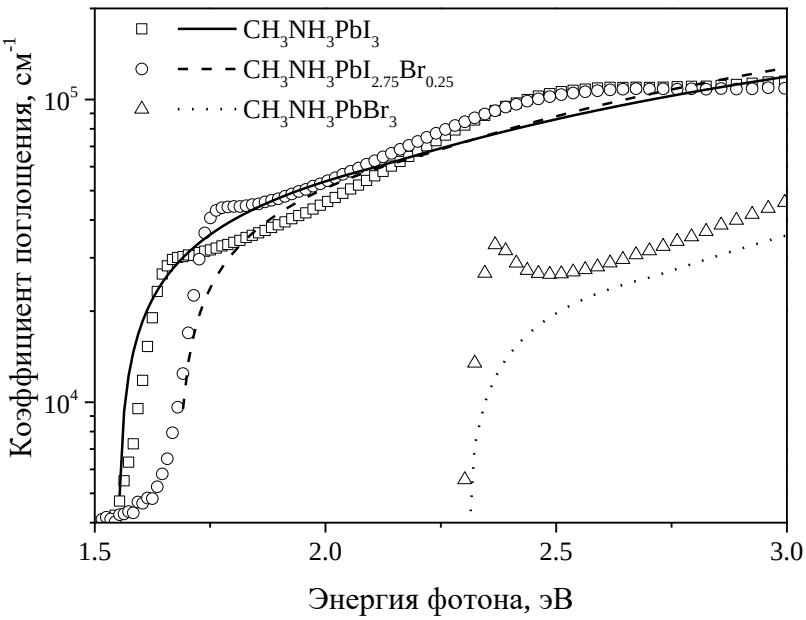


Рисунок 3.18 – Расчетные и экспериментальные спектры коэффициента поглощения перовскитов. Фигурами представлены экспериментальные спектры, линиями – расчетные по формулам (32)-(33)

Вблизи края поглощения экспериментально измеренные значения больше 10^4 см$^{-1}$. Это значит, что прямые разрешенные переходы доминируют в области энергий фотонов E_{g2}. В области энергий фотонов больше E_{g2} предполагалось, что коэффициент поглощения определяется суммой $\alpha_1 + \alpha_2$.

Из аппроксимации коэффициентов поглощения формулами (32) и (33) получены значения E_{g1} и E_{g2}, представленные в таблице 2. Наличие 8,3% брома от общего количества галогенидов увеличивает ширину запрещенной зоны перовскита на 0,15 эВ. Полная замена йода бромом увеличивает ширину запрещенной зоны на 0,9 эВ.

Таблица 2 – Значения E_{g1} и E_{g2} для перовскитов с разными составами, полученные из аппроксимаций экспериментальных спектров поглощения с точностью 0,02 – 0,03 эВ по формулам (32)-(33)

Состав	E_{g1}, эВ	E_{g2}, эВ
$CH_3NH_3PbI_3$	1,55	2,10
$CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$	1,70	2,20
$CH_3NH_3PbBr_3$	2,45	3,05

Используемая аппроксимация, очевидно, не может описать экситонный пик поглощения, который становится особенно заметным для $CH_3NH_3PbBr_3$. Положение экситонного пика относительно края поглощения составляет величину от 10 до 20 мэВ для $CH_3NH_3PbI_3$ и $CH_3NH_3PbBr_3$ соответственно.

Представленные на рисунке 3.18 расчеты имеют значительное расхождение с экспериментальными данными вблизи края поглощения,

связанное с экситонными эффектами. В связи с этим были проведены более точные расчеты с учетом этого фактора (см. п. 2.3.2). Коэффициент поглощения света для прямого разрешенного перехода с учетом экситонных эффектов аппроксимировался по формуле (18). Дискретный спектр экситона учитывался соотношением (20). На рисунке 3.19 показаны экспериментально измеренные и расчетные спектры поглощения пленок органометаллических перовскитов с учетом вклада экситонов, а полученные значения E_{g1} и E_{g2} представлены в таблице 3. Видно, что присутствие брома увеличивает ширину запрещенной зоны. Полная замена йода бромом приводит к росту ширины запрещенной зоны до 2,4 эВ. Отметим, что несмотря на рост значения E_{g1} с увеличением содержания брома, разность $(E_{g1} - E_{g2})$ составляет около 0,45 – 0,65 эВ для различных составов [104].

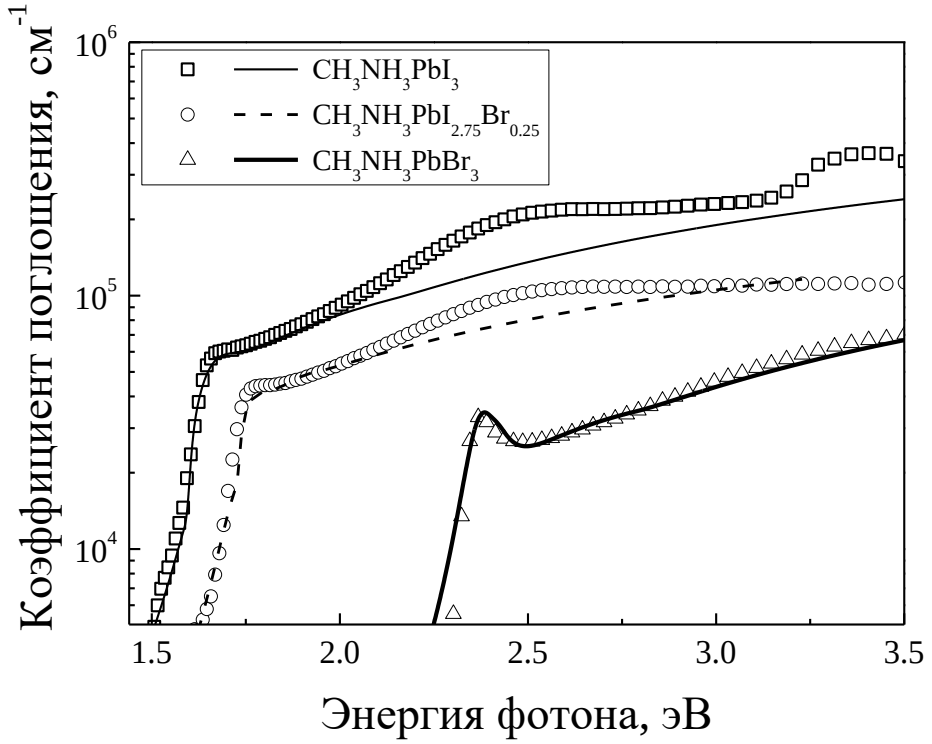


Рисунок 3.19 – Спектры коэффициента поглощения (точки) перовскитов различного состава, полученные из кривых пропускания соответствующих тонких пленок по формуле (17), а также их аппроксимации (линии) по формулам (18)-(20) [104]

Таблица 3 – Значения параметров E_{g1}, E_{g2} и E_{ex}, полученные из аппроксимаций экспериментальных спектров поглощения образцов МГП различного состава [104]

Состав	E_{g1}, эВ	E_{g2}, эВ	E_{ex}, мэВ
$CH_3NH_3PbI_3$	1,65	2,10	10
$CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$	1,76	2,20	12
$CH_3NH_3PbBr_3$	2,40	3,05	20

Аппроксимация по формуле (18) позволяет хорошо описать экситонный пик поглощения, который становится особенно заметным для $CH_3NH_3PbBr_3$. Положение экситонного пика относительно края поглощения смещено на величину энергии связи экситона E_{ex}, составляющую около 10 и 20 мэВ для $CH_3NH_3PbI_3$ и $CH_3NH_3PbBr_3$ соответственно, что можно объяснить усилением связи в экситонах в материале с меньшим ионным радиусом [105].

Рост величины запрещенной зоны перовскита при изменении соотношения йода и брома, по-видимому, можно использовать для создания каскадных солнечных элементов. Действительно, диапазон вариации запрещенной зоны с 1,65 до 2,4 эВ при изменении соотношения йод/бром лежит в области, используемой в высокоэффективных каскадных элементах на основе AlGaAs и других неорганических полупроводниковых соединений [106].

Как видно из данных на рисунке 3.20, используемая модель позволяет хорошо описать поглощение в органометаллических перовскитах смешанного состава для энергий фотонов выше E_{g1}. В тоже время для области $h\nu < E_{g1} - E_{ex}$ имеет место превышение экспериментальных значений над расчетными примерно в 2-3 раза. Экспериментальный спектр имеет вид «урбаховских хвостов», спадающих в область меньших энергий фотонов, характерный для аморфных или неупорядоченных полупроводников [97]. Проявление таких «хвостов» в перовските смешанного состава, вероятно, свидетельствует об определенной степени разупорядочения кристаллической решетки перовскитов при частичной замене галогенов.

Проведенный выше анализ спектров поглощения света в МГП свидетельствует о возможности существования экситонов, с энергиями связи E = 10–20 мэВ. Основываясь на этом, интересно проанализировать соотношение между концентрациями свободных носителей заряда и экситонов. В работе [107] отмечалось, что доля свободных носителей заряда (n) и экситонов (N) определяется не только энергией связи, но и интенсивностью возбуждения, которая влияет на то, как часто электроны и дырки образуют экситоны. Доля свободных носителей заряда в общем числе неравновесных носителей может быть оценена по следующей формуле [107]:

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{1}{n+N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{ex}}{k_B T}}, \qquad (34)$$

где $x = \frac{n}{n+N}$, m – приведенная эффективная масса в экситоне (m=0,17m_o), k– постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура.

Рисунок 3.21 показывает зависимости доля свободных носителей заряда в общем числе неравновесных носителей для МГП в зависимости от общей концентрации фотовозбужденных носителей заряда в МГП с различной энергией связи экситонов. Для рассматриваемых случаем МГП с E_{ex} = 0-20 мэВ доля свободных носителей заряда близка к 1 для уровня инжекции менее 10^{16} см$^{-3}$. В

то же время для высоких уровней фотовозбуждения, обеспечивающих общую концентрацию неравновесных носителей более 10^{18} см$^{-3}$, доля свободных носителей ниже 40%.

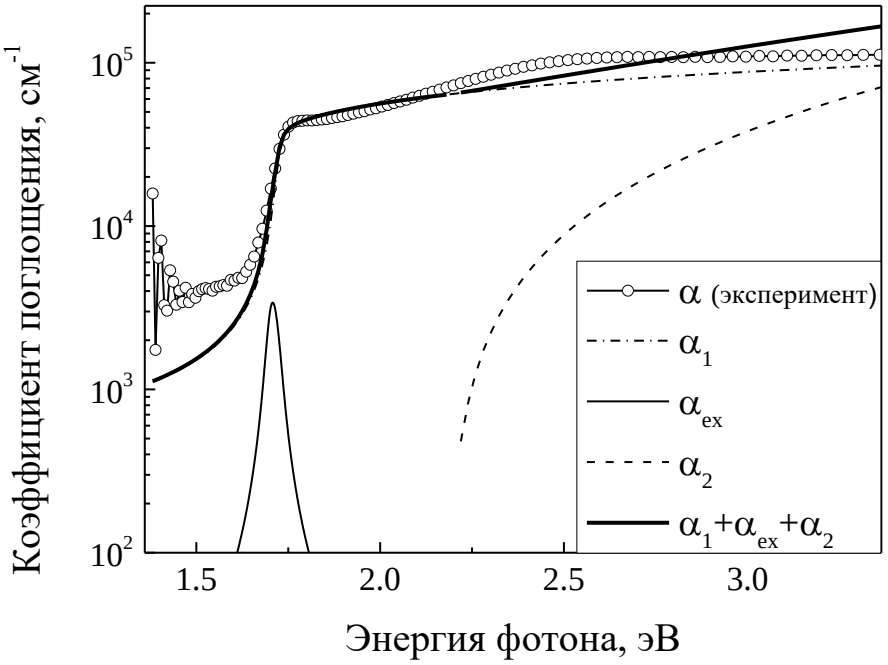


Рисунок 3.20 – Экспериментальный (точки) и расчетные (линии) спектры коэффициента поглощения перовскита смешанного состава $CH_3NH_3PbI_{2.75}Br_{0.25}$

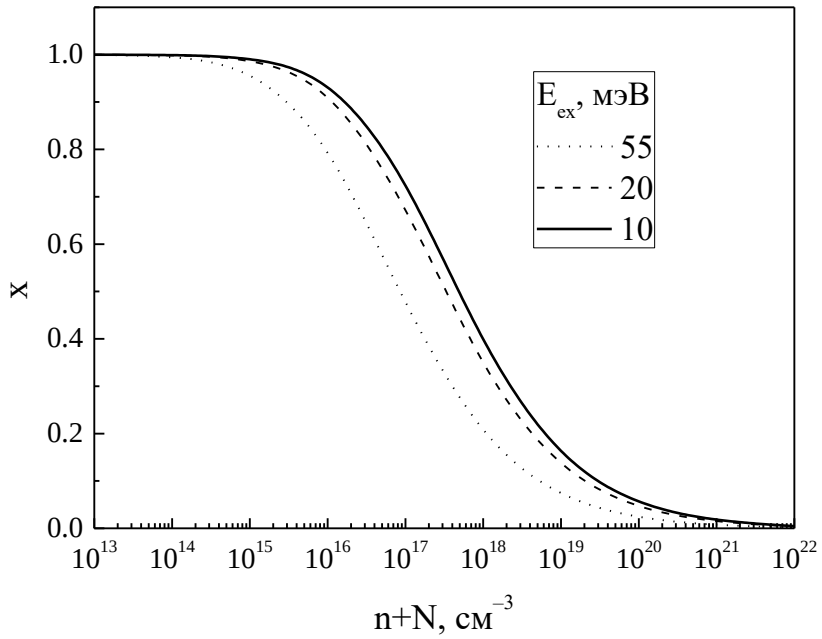


Рисунок 3.21 – Расчетная доля свободных носителей заряда в общем числе неравновесных носителей для МГП в зависимости от общей концентрации фотовозбужденных носителей заряда в МГП с энергией связи экситонов 55 мэВ (пунктир), 20 мэВ (штриховая линия) и 10 мэВ (сплошная линия) при T = 300 K

В итоге теоретическое моделирования поглощение слоев ОМП показало наличие двух межзонных переходов. Первый прямой разрешенный межзонный переход имеет меньшую энергию запрещенной зоны. Второй переход является прямым запрещенным. Также исследования ОМП с разным составом галогенов показало увеличение ширины запрещенной зоны с увеличением доли брома. Бром увеличивает и вклад экситонов в поглощение слоев. Результаты демонстрируют, что перовскиты со смешанным составом галогенов перспективны для использования в тандемных СЭ.

3.2.2 Моделирование кинетик фотолюминесценции пленок органометаллического перовскита

Одним из важных параметров фотовольтаических материалов является диффузионная длина, L_D, фотогенерированных носителей заряда. Для эффективного переноса носителей заряда в СЭ L_D должна быть достаточно большой и превышать глубину поглощения и толщину активного слоя. Диффузионная длина перовскитов варьируется от 100 нм для поликристаллических пленок [108] до сотен микрон для монокристаллов [109, 110]. Время жизни носителей заряда τ считается главным фактором, определяющим диффузионную длину в пленках МГП, согласно соотношению $L_D = \sqrt{D\tau}$, где D – коэффициент диффузии, τ – время жизни носителей. Для поликристаллических непассивированных пленок МГП, полученных из растворов, τ обычно превышает сотни наносекунд, как измерено из кинетик ФЛ [111, 112]. Однако, короткое время жизни ФЛ (несколько наносекунд) было обнаружено в поликристаллических МГП перовскитах, полученных вакуумным напылением (далее eMAPI) [113, 114]. Несмотря на столь малое время жизни ФЛ КПД солнечных элементов на основе eMAPI сопоставима с перовскитами из растворов (далее sMAPI) [115], которые обычно демонстрируют время жизни ФЛ порядка сотен наносекунд. Как ранее замечено [113], данное наблюдение вступает в противоречие с гипотезой ведущей роли больших времен жизни носителей в длинных L_D (и КПД соответственно).

В нашей работе были исследованы образцы eMAPI с покрытием пассивирующего слоя триоктилфосфиноксида (TOPO) толщиной менее 20 нм и без него. При толщине поглощающего слоя 600 и 970 нм КПД был на уровне 19,9 и 20,6%, что аналогично ранее опубликованным данным лучших солнечных элементов на основе перовскита, осажденных в вакууме и полученных из раствора, с использованием MAPI в качестве активного материала [115, 116] Особый интерес представляет напряжение холостого хода, которое в основном не зависит от толщины и достигает 1,16 В для пленки перовскита eMAPI толщиной 1 мкм. Это свидетельствует о высоком качестве полупроводника, где объемная безызлучательная рекомбинация почти подавлена. Тем не менее, несмотря на высокие характеристики солнечного элемента, кинетика затухания ФЛ свежеприготовленных слоев eMAPI на стекле очень короткая (не более нескольких нс, см. рисунок 3.22) по сравнению с временами жизни ФЛ,

типичными для пленок sMAPI [111, 112]. Такие необычно короткие времена жизни ФЛ были отмечены в нескольких более ранних публикациях [113]. В рамках общепринятой схемы рекомбинации для перовскитов [117, 118] короткие времена жизни ФЛ в eMAPI могут быть объяснены наличием эффективной безызлучательной объемной рекомбинации. Однако это будет означать потери при рекомбинации, которые несовместимы с высоким КПД и особенно с высоким напряжением холостого хода, которое обнаружено в солнечных элементах. В работе [113], предполагалось, что короткое время жизни ФЛ в пленках eMAPI обусловлено высоким вкладом излучательной межзонной рекомбинации в кинетику ФЛ. Такой сценарий может быть реализован, если бы короткое время жизни носителей было вызвано безызлучательной рекомбинацией на поверхности перовскита, но не в объеме. В этом случае кинетика затухания ФЛ в eMAPI должна сильно удлиняться после пассивации поверхности [98, 119], что позволяет получить коэффициент диффузии D и скорость поверхностной рекомбинации S путем аппроксимации одномерным уравнениям диффузии.

Для исследования влияния пассивации на кинетику затухания ФЛ в eMAPI, использовался TOPO в качестве поверхностного пассивирующего агента и два режима регистрации ФЛ: один с импульсным возбуждением длительностью 1 нс при 532 нм (см. кинетику на рисунок 3.22а) и другой – с 100 фс импульсным возбуждением при 400 нм (рисунок 3.22б) и частотой повторения импульсов 20 кГц и 76 МГц соответственно. Основное различие между этими двумя условиями возбуждения заключается в концентрации фотогенерированных носителей n, приблизительно 10^{17} см$^{-3}$ и $10^{15} – 10^{16}$ см$^{-3}$ для установок нс- и фс-, соответственно. Обнаружено, что времени жизни ФЛ увеличивается только в 2-2,5 раза при возбуждении 1 нс (рисунок 3.22а) и более чем в 30 раз при возбуждении 100 фс (рисунок 3.22б). Слабый эффект пассивации поверхности eMAPI при возбуждении 1 нс, вероятно, связан с высокой концентрацией фотовозбужденных носителей, так что бимолекулярная излучательная рекомбинация в объеме доминирует в процессах деактивации [120].

Поэтому диапазон концентрации носителей $n = 10^{15}$-10^{16} см$^{-3}$ представляет интерес для изучения явлений диффузии и поверхностной рекомбинации, поскольку вклад объемной бимолекулярной излучательной рекомбинации в кинетику затухания ФЛ слоев eMAPI ограничен. Важно отметить, что этот диапазон концентраций носителей соответствует характерным концентрациям в перовскитных солнечных элементах при солнечном освещении [121]. Время между соседними импульсами возбуждения составляет всего 13 нс (частота 76 МГц), что не позволяет нам измерить полную кинетику затухания ФЛ для пассивированных образцов. Однако моделирование кинетик ФЛ с использованием уравнения диффузии показывает, что вся экспериментальная кинетика должна быть моноэкспоненциальной. Поэтому время жизни может быть получено из начальных частей экспериментальной кинетики затухания ФЛ

для характеристики всей кинетики. При n=1,44·10^{16} см$^{-3}$ время жизни ФЛ увеличивается от 0,75 нс для исходных eMAPI до примерно 30 нс после пассивации с помощью TOPO (рисунок 3.22б) [120]. Удлинение времени жизни ФЛ при пассивации указывает на то, что в этом режиме концентрации носителей доминирует безызлучательная поверхностная рекомбинация.

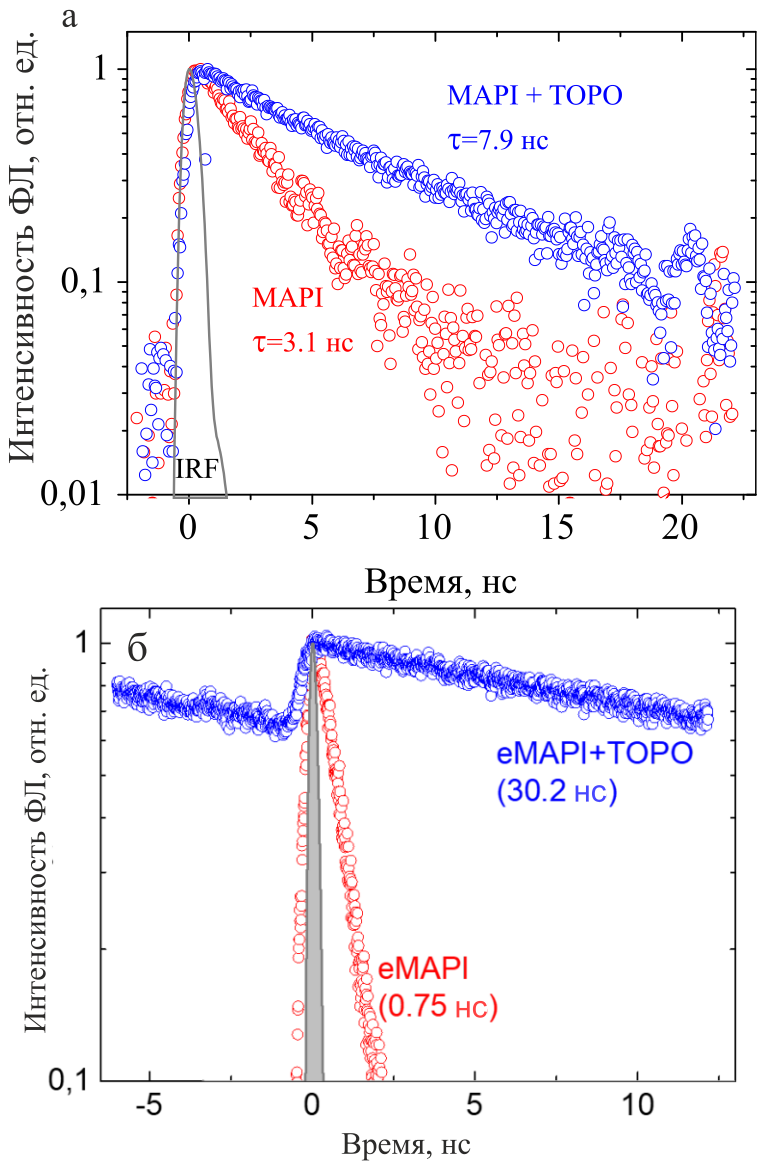


Рисунок 3.22 – (а) Типичная кинетика затухания ФЛ слоя eMAPI толщиной 500 нм на стекле без (красные символы) и (синими символами) с пассивацией с помощью TOPO, после возбуждения импульсом длительностью 1 нс 532 нм с мощностью 3 мкДж/см^2 (концентрация носителей 2·10^{17} см$^{-3}$). (б) Типичная кинетика затухания ФЛ для аналогичных образцов при концентрации фотогенерированных носителей 1,44·10^{16} см$^{-3}$ [120]

Можно предположить, что слабый эффект пассивации eMAPI с помощью TOPO (см. рисунок 3.23) связан не с различным химическим взаимодействием TOPO с eMAPI по сравнению с sMAPI, а с существенным вкладом в кинетику

бимолекулярной излучательной рекомбинации носителей заряда в объеме. eMAPI. В результате бимолекулярная объемная рекомбинация дезактивирует носители, прежде чем они смогут достичь пассивированной поверхности. Простая численная оценка в соответствии с этим предложением. Действительно, скорость спада концентрации носителей после фотовозбуждения *dn/dt* можно записать в виде суммы трех процессов [122]:

$$\frac{dn}{dt} = -(k_1 n + k_2 n^2 + k_3 n^3) \qquad (35)$$

где k_1, k_2 и k_3 – константы мономолекулярной, бимолекулярной и Оже-рекомбинации, соответственно. Уравнение (35), может быть переписано как:

$$\left.\frac{dn}{dt}\right/_n = -(k_1 + k_2 n + k_3 n^2) \qquad (36)$$

которое описывает мгновенную скорость затухания ФЛ (в $с^{-1}$) при данной концентрации носителей *n*. Первое слагаемое преобладает при малых *n*, тогда как роль двух других слагаемых возрастает с ростом *n* и, как правило, определяется коэффициентами k_2 и k_3. Значение k_2 для рекомбинации объемной рекомбинации носителей в MAPI составляет порядка 10^{-9} $см^3$ $с^{-1}$ [116], что приводит к $k_2 n$ = 10^8-10^9 $с^{-1}$ при n = 10^{17}-10^{18} $см^{-3}$. Следовательно, при концентрациях возбуждения, используемых в наносекундных экспериментах, процесс бимолекулярной объемной рекомбинации носителей заряда в MAPI может обеспечить время жизни ФЛ, составляющее примерно от 1 до 10 нс, что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым временам жизни ФЛ, регулярно наблюдаемым в наших экспериментах для свежих слоев eMAPI при этих плотностях возбуждения (см. рисунок 3.22 и 3.23) [120].

Была исследована зависимость кинетики ФЛ, спектров и относительный квантовый выход ФЛ (PLQY) слоев eMAPI от концентрации носителей *n* в диапазоне между 10^{17} и 3,6 × 10^{18} $см^{-3}$ (рисунок 3.24). Как видно, увеличение концентрации возбужденных носителей приводит к укорочению времени жизни ФЛ и, в то же время, к увеличению PLQY при практически неизменной форме спектра ФЛ. Оба эти наблюдения качественно согласуются с приведенными выше оценками и указывают на то, что в указанном диапазоне *n* радиационная бимолекулярная рекомбинация становится преобладающим механизмом рекомбинации носителей. Также возможно, что вклад экситонов в ФЛ также увеличивается с ростом *n*, но детальное изучение этого вопроса не было целью данной работы. Эффект насыщения PLQY, наблюдаемый при самых высоких используемых концентрациях носителей, указывает на то, что роль безызлучательной Оже-рекомбинации становится заметной в интервале концентраций 10^{18}-10^{19} $см^{-3}$. На это также качественно указывает числовое значение третьего слагаемого в уравнении (36): действительно, поскольку для МГП значение k_3 имеет порядок 10^{-28} $с^{-1}см^6$ [117, 118], значение слагаемого $k_3 n^2$ при n = 10^{19} $см^{-3}$ составляет около 10^{10} $с^{-1}$, что качественно соответствует

субнаносекундным временам жизни ФЛ при этих концентрациях (рисунок 3.24б).

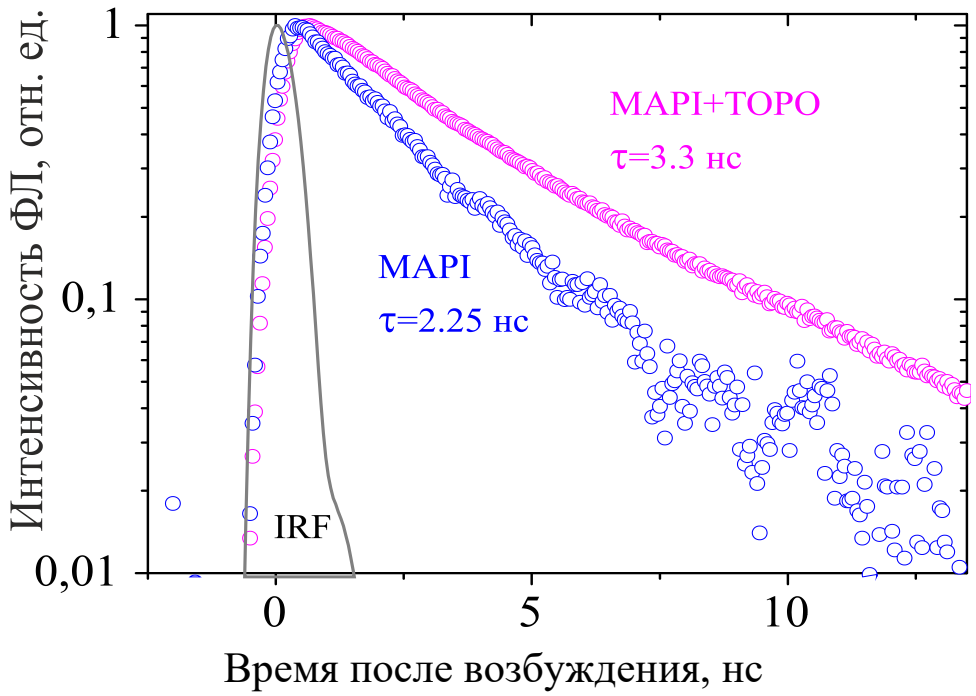


Рисунок 3.23 – Типичные кинетики затухания ФЛ слоя eMAPI 500 нм без (время жизни 2,25 нс) и с пассивацией TOPO (время жизни 3,3 нс) после возбуждения импульсом в 1 нс при 532 нм, 3 мкДж/см^2 (концентрация носителей) n = 2·10^{17} см$^{-3}$) [120]

Таким образом, для слоев eMAPI при концентрациях носителей n порядка 10^{18} см$^{-3}$ и выше кинетика ФЛ определяется бимолекулярной излучательной рекомбинацией в объеме слоя и поэтому сильно зависит от n. Когда n имеет порядок 10^{17} см$^{-3}$, вклад бимолекулярной объемной рекомбинации уменьшается, так что время жизни носителей становится достаточным для достижения поверхности слоя. В результате кинетика затухания ФЛ становится чувствительной к пассивации поверхности (рисунок 3.23) [120].

В отличие от диапазона высоких концентраций носителей, который обсуждался выше, в диапазоне концентраций от 10^{14} до 10^{16} см$^{-3}$ бимолекулярная излучательная рекомбинация не может заметно способствовать кинетике затухания ФЛ слоев eMAPI. Действительно, при $k_2 = 10^{-9}$ с$^{-1}$ см$^{-3}$ член k_2n не превышает 10^7 с$^{-1}$ даже при $n = 10^{16}$ см$^{-3}$. Это означает, что бимолекулярная излучательная рекомбинация может обеспечить время жизни не менее 100 нс, в то время как наблюдаемое время жизни ФЛ для слоев eMAPI составляет всего несколько нс и, следовательно, на нее не влияет радиационная рекомбинация [120].

В выражении (36) учитывалась только мономолекулярная рекомбинация носителей, поскольку в первом приближении вклад бимолекулярной рекомбинации при этих концентрациях носителей незначителен. В вычислениях

предполагалось, что для eMAPI τ_B намного длиннее экспериментально измеренных времен жизни затухания ФЛ и близко к значениям, известным для образцов sMAPI (около 1000 нс [123]).

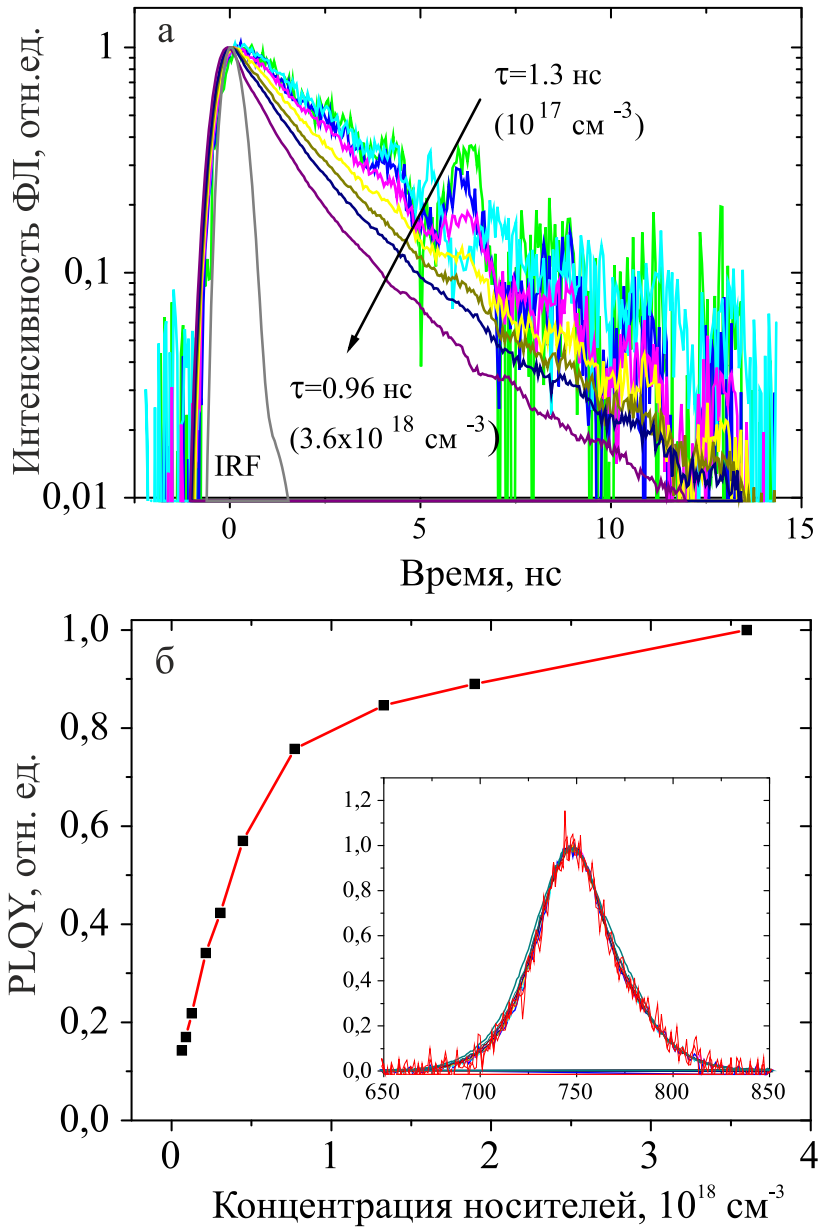


Рисунок 3.24 – (а) Кинетика затухания ФЛ слоя eMAPI 500 нм, измеренная при мощности возбуждения в интервале 1,4-50 мкДж/см2 (n=10^{17}–$3{,}6\cdot10^{18}$ см$^{-3}$); (б) Зависимость квантового выхода ФЛ слоя eMAPI от концентрации возбужденных носителей. Врезка: нормализованные спектры ФЛ при разных мощностях возбуждения в указанном интервале [120]

Результаты аппроксимации экспериментальной кинетики ФЛ непассивированного eMAPI уравнением диффузии показаны на рисунок 3.25 (сплошная красная линия). Аппроксимация позволяет одновременно определять значения коэффициента диффузии D и скорости поверхностной рекомбинации S (в случае непассивированных слоев eMAPI принимается $S_F = S_B = S$). Во всех

вычислениях использовалось $\alpha = 10^5$ см$^{-1}$, $\tau_B = 1000$ нс и $S_{eff} = \frac{S_F + S_B}{2}$ (потому что не было возможности пассивировать тыльную сторону слоя для оценки S_F и S_B по отдельности). Для непассивированных слоев eMAPI процедура расчета позволяет определить только нижнюю границу коэффициента диффузии, поскольку рекомбинация определяется скоростью поверхностной рекомбинации S, но не диффузией D. Фактически, моделирование приводит к $D \geq 1{,}6$ см^2/с и $S_{eff} = 4{,}5 \cdot 10^4$ см/с.

Пассивация слоя eMAPI методом TOPO привела к удлинению времени жизни ФЛ (рисунок 3.25). Из расчетов получаем, что увеличение времени жизни, вызванное пассивацией, зависит от концентрации возбужденных носителей n, так что время жизни ФЛ $\tau_{PL} = 30{,}2$ нс при $n = 1{,}44 \cdot 10^{16}$ (кривая 2), $\tau_{PL} = 41{,}5$ нс при $n = 6{,}3 \cdot 10^{15}$ (кривая 3) и $\tau_{PL} = 73{,}5$ нс при n = $1{,}0 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ (кривая 4). Аппроксимация кинетик ФЛ уравнением диффузии (20) позволила получить эффективные скорости поверхностной рекомбинации $S_{eff} = 820$, 590 и 335 см/с для кривых 2-4, соответственно, с $D \geq 1$ см^2/с во всех случаях.

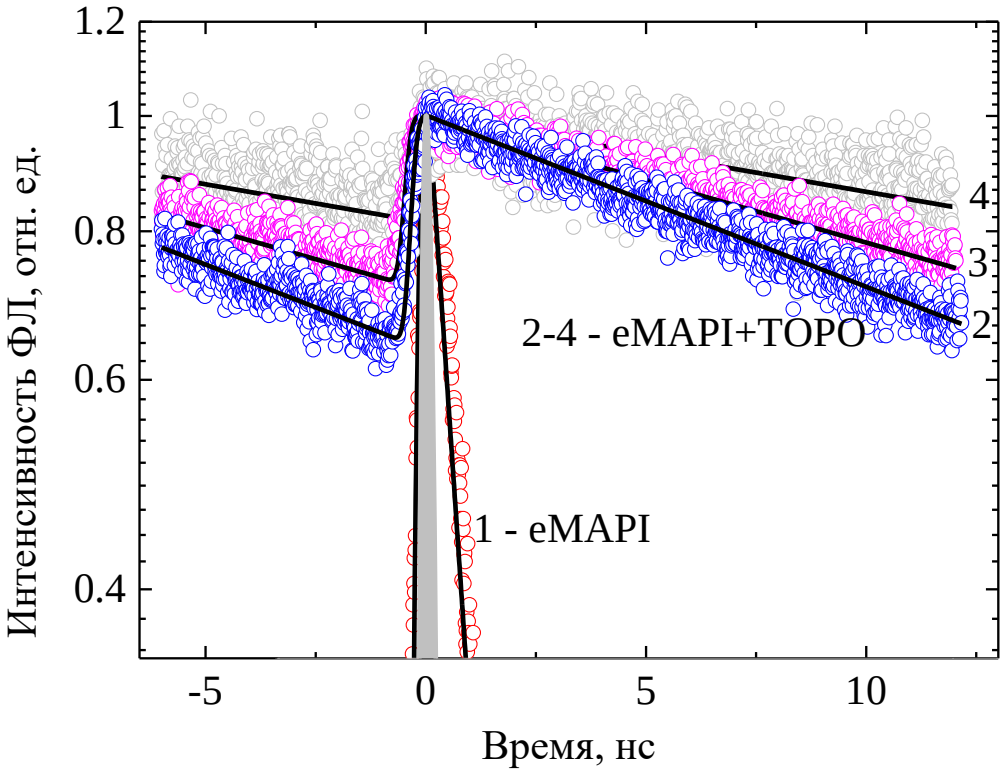


Рисунок 3.25 – Экспериментальная кинетика ФЛ (символы) и расчетная (линии), измеренные для непокрытых (кривая 1) и TOPO-пассивированных слоев eMAPI при концентрациях фотогенерированных носителей $1{,}44 \cdot 10^{16}$ (кривые 1 и 2), $6{,}3 \cdot 10^{15}$ (кривая 3), и $1{,}0 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ (кривая 4). Функция отклика прибора показана в виде серого закрашенного контура [120]

Стоит отметить, что значения D для пленок MAPI варьируются в широком диапазоне, от 10^{-5} to 2,7 см^2/с [108], с наиболее распространенными значениями

от 0,01 [108] до 0,1 см^2/с [124]. Следовательно, значение D≥1 см^2/с, полученное для пленок eMAPI, значительно превышает типичные значения, известные для sMAPI, и сравнимо даже с типичной диффузией в монокристаллах $MAPbI_3$ (0,4-2,4 см^2/с) [125, 126].

В рамках диффузионной модели комбинации различных значений *D* и *S* приводят к большому разнообразию кинетики затухания ФЛ, хорошо различимых между собой, что позволяет однозначно определять как *D*, так и *S*. В частности, с D превышающим 1 см^2/с, кинетика практически перестает укорачиваться (рисунок 3.26а,б). В то же время в режиме низкой диффузии времена затухания ФЛ в основном зависят от *S* и слабо от *D* (рисунок 3.26в,г). Важно отметить, что моделирование кинетики затухания ФЛ с помощью уравнения диффузии качественно объясняет разницу в временах затухания ФЛ, измеренную для eMAPI, по сравнению с sMAPI просто на основе разницы в коэффициентах диффузии: должны быть получены низкие значения *D* в медленной кинетике затухания ФЛ и, наоборот, высокий *D* должен приводить к короткому времени жизни ФЛ.

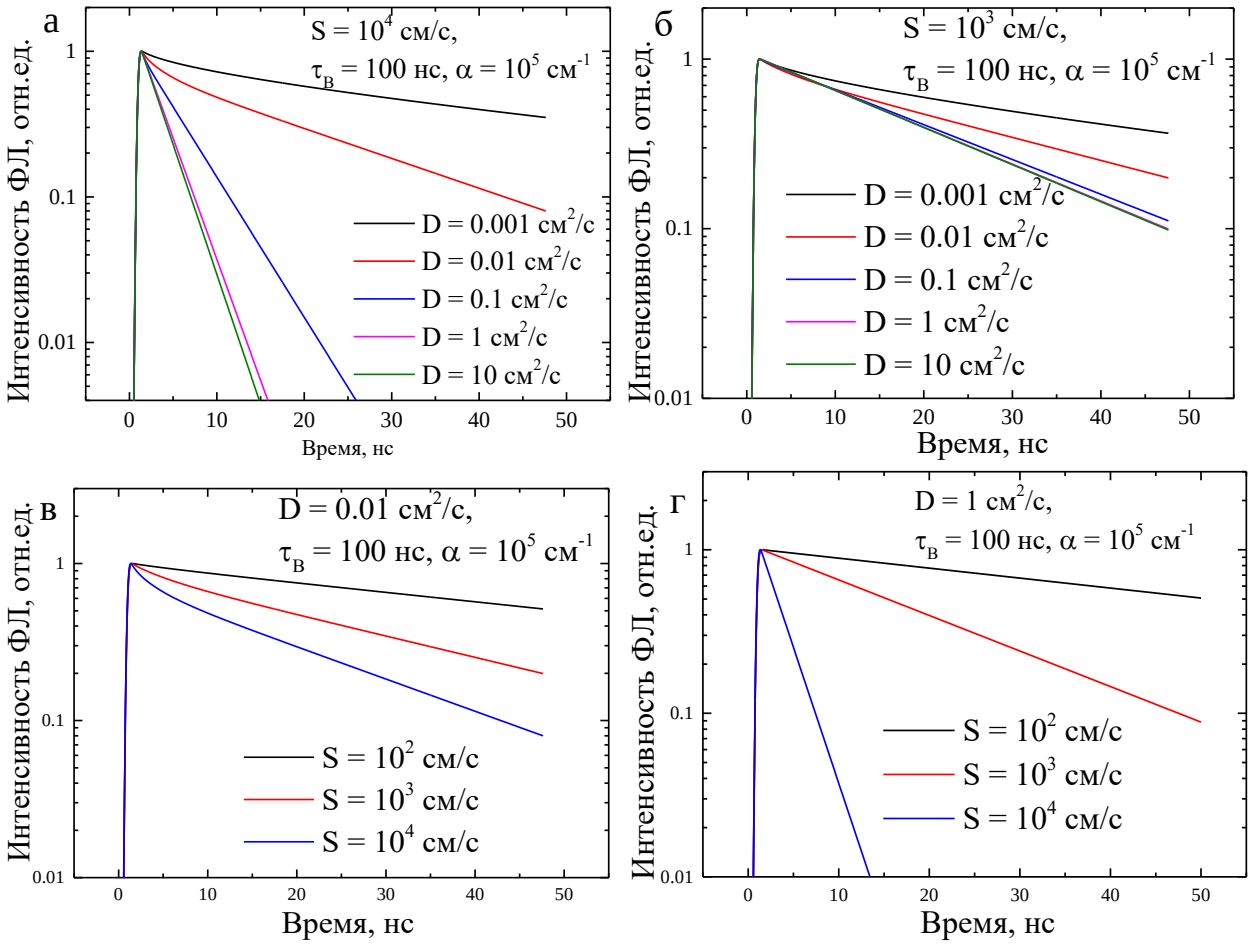


Рисунок 3.26 – Модельные кинетики ФЛ для различных значений *D* и *S*. Во всех случаях α = 10^5 см$^{-1}$, τ_B = 1000 нс. Модель соответствует случаю, когда бимолекулярная рекомбинация отсутствует (n ~ 10^{15} - 10^{16} см$^{-3}$) [120]

Различия в профилях концентрации носителей, вызванные различными D, приводят к интересным физическим последствиям. В случае высокого D фотогенерированные носители заряда в равной степени взаимодействуют как с фронтальной (освещенной), так и с тыльной поверхностями пленки, в то время как носители с низким D не достигают задней поверхности. Поэтому пассивирование тыльной поверхности в случае низкого D практически не должно влиять на кинетику затухания ФЛ, в то время как при высоком D такая пассивация поверхности должна быть такой же эффективной, как и на лицевой стороне. Рисунок 3.27 иллюстрирует эту ситуацию и показывает, что в случае высокого D «идеальная» пассивация либо передней ($S_F = 0$), либо задней ($S_B = 0$) сторон приводит к практически одинаковой (и более длинной) кинетике ФЛ. В режиме низкой диффузии (D = 0,05 см^2/с на рисунок 3.27б) только пассивация фронтальной стороны увеличивает кинетику ФЛ, в то время как пассивация тыльной стороны оказывает незначительное влияние на основную часть кинетики и приводит к удлинению хвоста кинетики ФЛ. В материалах с высокими значениями D из-за быстрого перераспределения носителей заряда и аналогичной рекомбинации на обеих поверхностях невозможно оценить время жизни объемных носителей (τ_B) посредством измерений затухания ФЛ даже в условиях двухфотонного поглощения, если пленка недостаточно толстая (намного больше 1 мкм). Результаты нашего моделирования подтверждают это предположение (рисунок 3.28): при $D \geq 1{,}6$ см^2/с времена жизни ФЛ слоя 500 нм практически одинаковы для однофотонного (высокое поглощение, $\alpha = 10^5$ см$^{-1}$) и двухфотонного (моделируется низким коэффициентом поглощения $\alpha = 2{,}5 \cdot 10^3$ см$^{-1}$) поглощения.

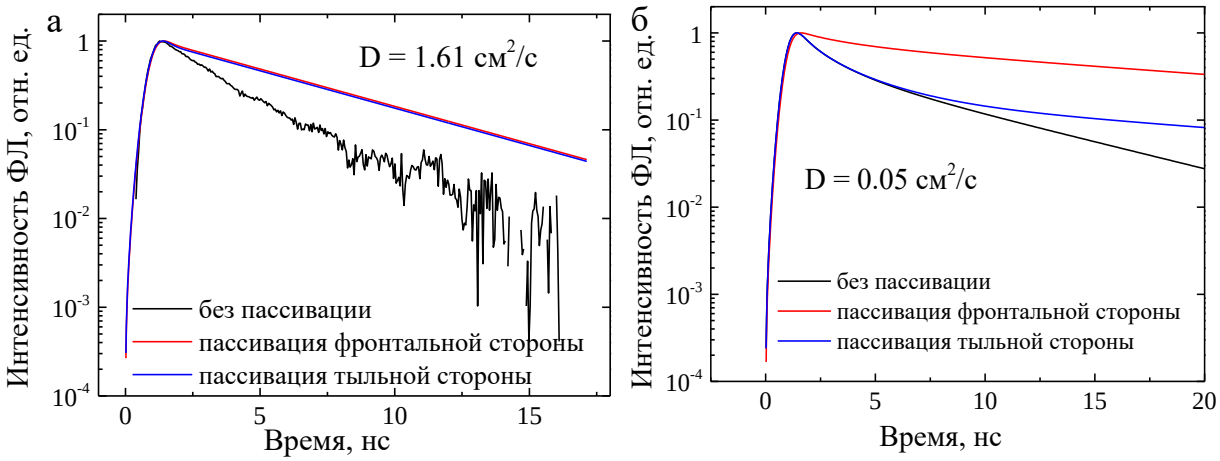


Рисунок 3.27 – (а) Кинетика затухания ФЛ, измеренная для непокрытого слоя eMAPI (черная линия, $S_F = S_B = 1{,}1 \cdot 10^4$ см/с, $D = 1{,}6$ см^2/с) и модельная кинетика, рассчитанная для того же слоя, идеально пассивированного с фронтальной стороны (красная линия, $S_F = 0$, $S_B = 1{,}1 \times 10^4$ см/с) или с тыльной стороны (синяя линия, $S_B = 0$, $S_F = 1{,}1 \cdot 10^4$ см/с). (б) То же, что и в (а), за исключением того, что $D = 0{,}05$ см^2/с, а кинетика для непассивированного слоя рассчитывается по уравнению диффузии [120]

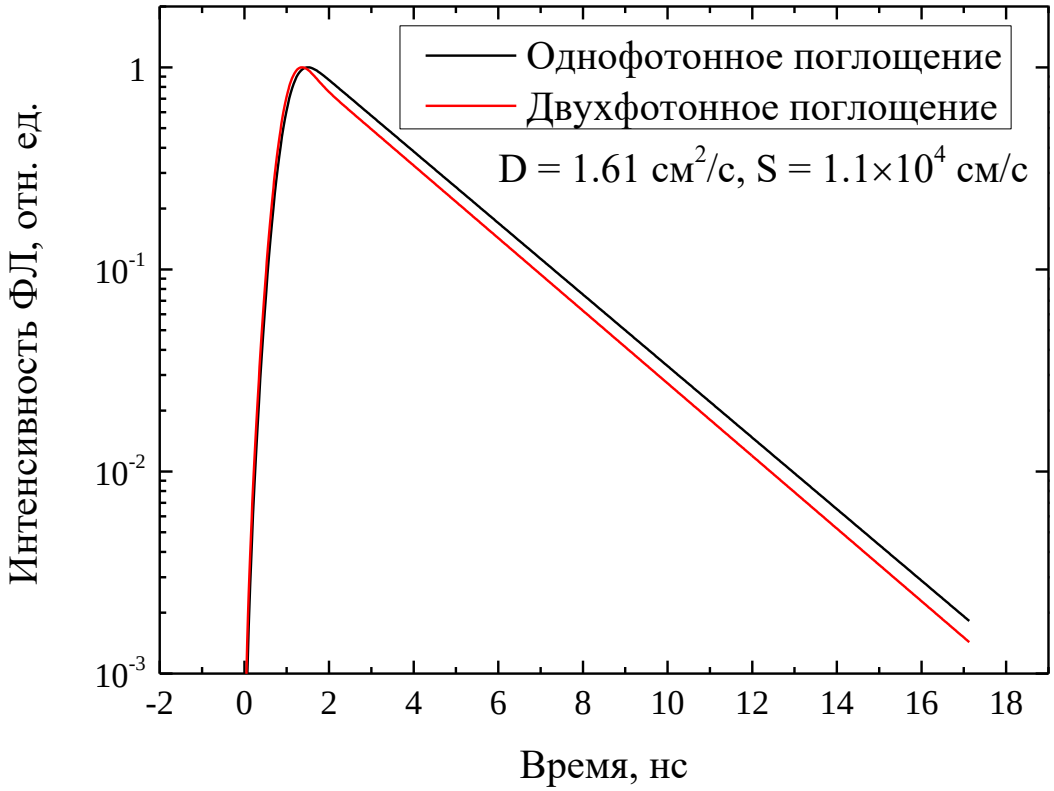


Рисунок 3.28 – Кинетика затухания ФЛ, рассчитанная из уравнения диффузии для слоя eMAPI длиной 500 нм (D = 1,6 см^2/с, S = 1,1·10^4 см/с) при однофотонном (α = 10^5 см$^{-1}$) и двухфотонном (α = 2,5·10^3 см$^{-1}$) поглощении [120]

Значительное расхождение (28,6%), полученное для самой короткой кинетики (время жизни 0,75 нс), наиболее вероятно вызвано невыполнением условия (37). Действительно, $\frac{D}{4d} = 5 \times 10^3$ см/с при D = 1 см^2/с, что позволяет выполнить условие (37) для кинетики с временем затухания 0,75 нс только для значений D не менее 10 см^2/с, что вряд ли верно. Действительно, в недавней работе [127] было осуществлено прямое измерение D методом нестационарных решеток и получено значение примерно 1 см^2/с для напыленного в вакууме слоя $CH_3NH_3PbI_3$ на стекле при аналогичных концентрациях возбужденных носителей.

Следует отметить, что наблюдаемое хорошее согласие между значениями S_{eff1}, с одной стороны, и значениями S_{eff2}, полученными не по полной формуле (37), а по приведенной формуле (38), в которой значение $1/\tau_B$ считается незначительным, имеет одно важное следствие. А именно, это подтверждает нашу идею, что τ_B значительно (более чем на порядок) превышает значения τ_{eff}, измеренные здесь для пассивированных образцов (время жизни 30–70 нс), в противном случае переход от полной формулы (37) к сокращенной формуле (38) должен был привести к значительно более высоким значениям в столбце «Разница» (таблица 4).

Таблица 4 – Значения экспериментально измеренных времен жизни ФЛ и скоростей поверхностной рекомбинации полученных аппроксимацией экспериментальных данных (S_{eff1}) и из приближенной формулы (S_{eff2}) [120]

τ_{PL} (нс)	S_{eff1} (см/с, рассчитанное)	S_{eff2} (см/с, из формулы)	Разница % $(S_{eff1} - S_{eff2})/ S_{eff2}$
0,75	$4{,}55 \times 10^4$	$3{,}25 \times 10^4$	+0,29
30,2	$8{,}20 \times 10^2$	$8{,}28 \times 10^2$	-0,01
41,5	$5{,}90 \times 10^2$	$6{,}02 \times 10^2$	-0,02
73,5	$3{,}35 \times 10^2$	$3{,}40 \times 10^2$	-0,015

Определенное из моделирования значение $S \sim 10^4$ см/с, в настоящей работе для непассивированных слоев eMAPI, на порядок выше, чем значения, измеренные недавно для поликристаллического sMAPI ($S = 0{,}45 \cdot 10^3$ см/с) и для монокристаллического MAPI ($S = 2{,}8 \cdot 10^3$ см/с) [98] и близко к значениям, известным для кристаллов кремния детекторного качества ($2 \cdot 10^4$ см/с) [128]. Несмотря на столь невероятно высокое значение *S*, для наших слоев eMAPI получены высокие значения КПД как около 20%. Поскольку высокие значения *S*, очевидно, ограничивают эффективность перовскитных солнечных элементов, мы предлагаем, что снижение *S* для eMAPI по крайней мере до уровня, известного для sMAPI, должно значительно увеличить общую эффективность, как недавно было показано [129].

В тонких пленках eMAPI при концентрации носителей условиях солнечного освещения коэффициент диффузии носителей *D* достигает значений, превышающих 1 $см^2/с$. Такие высокие значения *D* обеспечивают очень быструю (несколько нс) доставку зарядов на обе поверхности пленки толщиной 500 нм, где происходит безызлучательная рекомбинация. Таким образом, короткоживущая люминесценция в слоях eMAPI на стекле является следствием быстрой диффузии зарядов и их эффективной рекомбинации на обеих поверхностях. Следует отметить, что недавние эксперименты с фотоиндуцированной решеткой, выполненные с тонкими поликристаллическими слоями осажденного в вакууме перовскита $CH_3NH_3PbI_3$, показали аналогично высокие значения *D* [127].

Основываясь на приведенных выше значениях коэффициента диффузии *D* для слоев eMAPI ($D \geq 1$ $см^2/с$), теперь можно оценить диффузионную длину носителей в материалах перовскита этого типа, используя формулу диффузии L $L_D = \sqrt{D\ \tau_B}$. Здесь следует обратить внимание на тот факт, что в этой формуле τ_B – это не экспериментально измеренное время жизни ФЛ (которое в нашем случае определяется безызлучательной рекомбинацией на поверхности слоя), а гипотетическое время жизни носителей в слое бесконечной толщины, которое

определяется безызлучательной рекомбинацией носителей в глубоких ловушках в объеме.

Для всех наших численных расчетов мы приняли τ_B = 1000 нс, как и в случае sMAPI, хотя результаты расчетов не очень чувствительны к точному значению τ_B , если условие $\tau_B >> \tau_{PL}$ удовлетворено. При использовании τ_B = 1000 нс в формуле диффузионной длины получаем L_D = 10 мкм. Даже если использовать значение τ_B = 100 нс (это значение τ_{PL} после пассивации поверхности слоя) в качестве минимального значения τ_B для eMAPI, мы получим L_D = 3,2 мкм. Отметим, что такие высокие значения L_D (до 10 мкм), которые получено для пленок eMAPI, находятся в хорошем качественном согласии со значениями, измеренными в работе [113] для аналогичных пленок при аналогично низких концентрациях носителей.

Что касается физических причин, почему значения D для слоев eMAPI значительно превышают значения для sMAPI, дело здесь в диффузии носителей заряда с ловушкой в перовскитах. Известно, что такой механизм диффузии характерен для неупорядоченных полупроводников, имеющих высокую концентрацию мелких ловушек [130, 131]. Скорость диффузии в таких системах определяется глубиной мелких ловушек. Влияние мелких ловушек на формирование кинетики ФЛ в нанокристаллах перовскита недавно рассматривалось феноменологически [113]. Мы полагаем, что высокие значения D в случае слоев eMAPI по сравнению с sMAPI, вероятно, связаны с более упорядоченной структурой eMAPI и, следовательно, более мелкими ловушками.

Наш анализ предполагает также, что время жизни ФЛ слоя перовскита (измеренное при концентрациях носителей 10^{15}-10^{16} см$^{-3}$) не может быть использовано в качестве единственного индикатора для эффективности соответствующих солнечных элементов [132]. Фактически, τ_{PL} равен только среднему времени, за которое носители достигают поверхности, где они рекомбинируют без излучения. Если скорость этой безызлучательной рекомбинации ограничена диффузией носителей на поверхность, а не скоростью поверхностной рекомбинации, время доставки равно времени жизни ФЛ τ_{PL} и может быть качественно оценено с использованием той же формулы диффузии, записанной как $\tau_{PL} = \frac{d^2}{D}$, где d – толщина слоя. Для d = 500 нм и D = 1 см^2/с время жизни ФЛ составляет около 2,5 нс, что соответствует нашим экспериментальным наблюдениям для непассивированных слоев eMAPI. При пассивации поверхности скорость безызлучательной рекомбинации носителей на поверхности определяется скоростью поверхностной рекомбинации S. В этом случае значения S и τ_{PL} связаны соотношением:

$$\tau_{PL} = \frac{L}{2S_{eff}} \tag{37}$$

что позволяет оценить S_{eff} просто на основе времени жизни ФЛ τ_{PL} и толщины слоя L. Что касается дальнейшего улучшения и оптимизации солнечных

элементов на основе eMAPI, что приоритетной задачей является уменьшение значений скорости поверхностной рекомбинации при по крайней мере, до уровня, найденного для образцов sMAPI (S ~ 10^3 см/с), что должно привести к дальнейшему увеличению КПД и напряжения холостого хода.

3.3 Исследование оптоэлектронных свойств органометаллических перовскитов на подложках на основе кремния

Исследованы процессы разделения фотогенерированных носителей заряда в структурах пленок перовскита, осажденных химическими методами на подложках различного кремния. В качестве подложек использованы кристаллический кремний p-типа проводимости и кремний с выращенными на нем нанонитями. Далее на положках были нанесены пленки органометаллического перовскита разного галогенного состава методом двухступенчатого осаждения из растворов (см. п. 2.2.2). Исследуемые структуры схематично изображены на рисунке 3.29.

Предполагался омический контакт между c-Si и MAPI. Энергетические диаграммы для возможных гетероструктур показаны на рисунке 3.30 в для p-, i- и n-типа проводимости. Гетеропереход на границе c-Si и MAPI можно описать энергетическими барьерами ΔE_n и ΔE_p для электронов и дырок, соответственно (рисунок 3.30а). Вольтамперные характеристики структур были промоделированы программным обеспечением AFORS-HET [133] и показаны на рисунке 3.30 (г), (д) и (е).

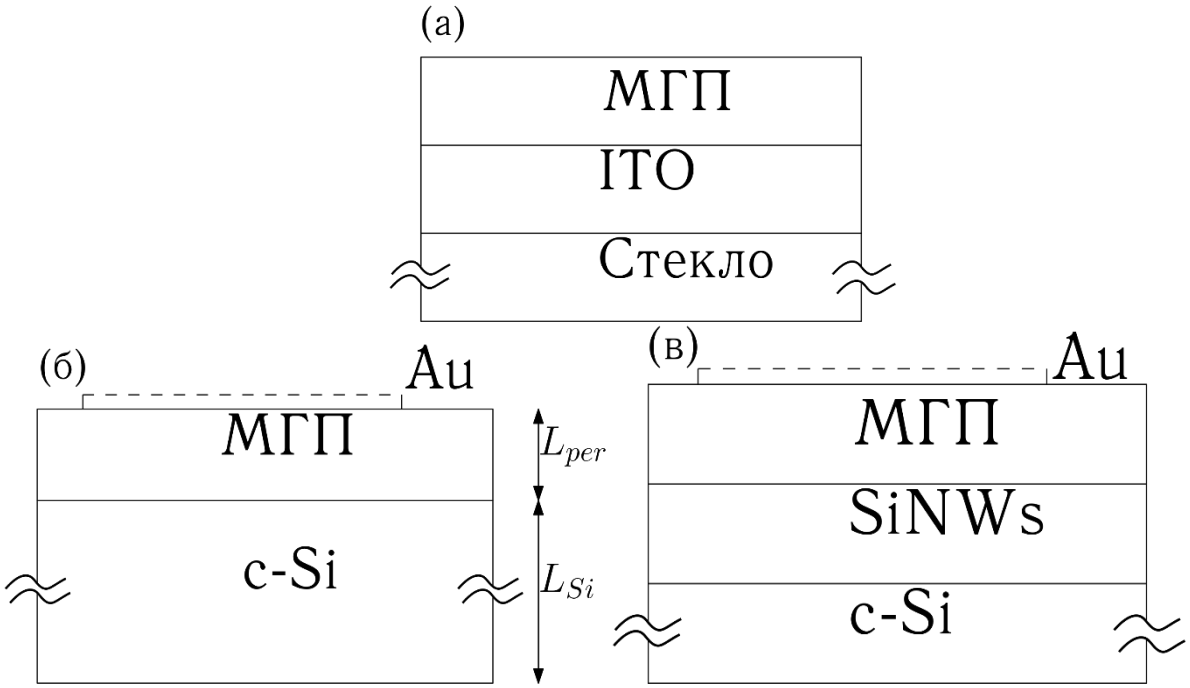


Рисунок 3.29 – Схематическое изображение исследуемых образцов. (а) MAPI/ITO/glass, (б) MAPI/c-Si и (в) MAPI/SiNWs/c-Si

Влияние подложек на процессы разделения зарядов в перовските объясняется гетеропереходом на границе кремния и перовскита.

Сильнолегированный кремний создает встроенное электрическое поле в перовските с собственным типом проводимости. Эти процессы описаны зонными диаграммами на рисунке 3.30. Показано наличие встроенного разделяющего поля в перовските.

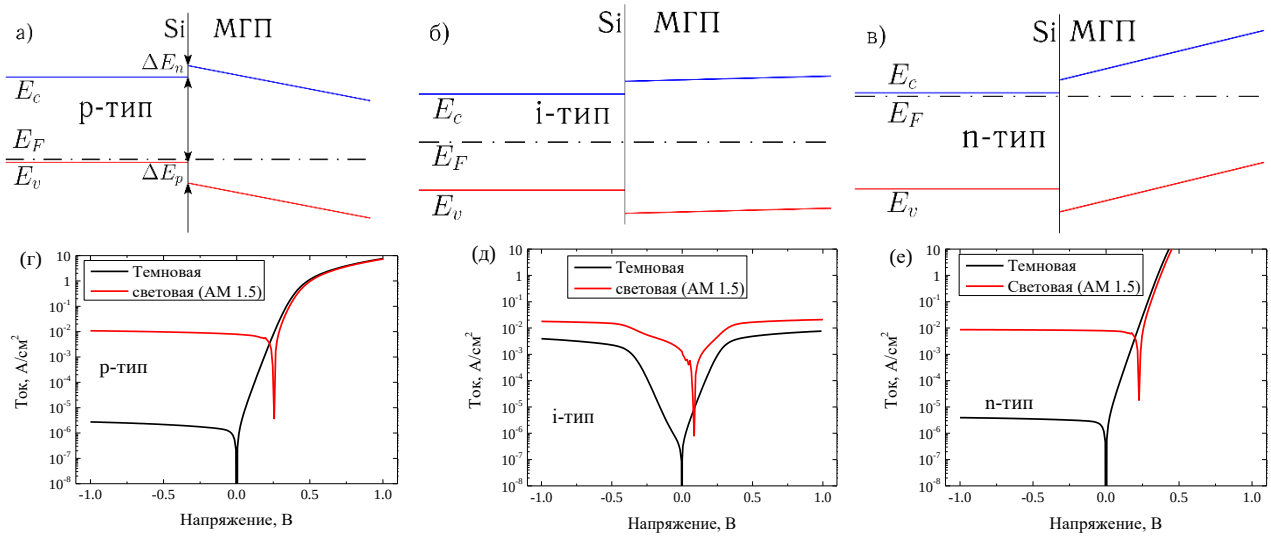


Рисунок 3.30 – Зонные диаграммы пленок перовскита подложках из c-Si р-типа (а), i-типа (б), n-типа (в) проводимости, соответственно. (г), (д), (е) моделированные вольтамперные характеристики вышеупомянутых структур (а), (б) и (в), соответственно, темновая (черным цветом) и при освещении AM 1,5 (красные)

Полученные значения ΔE_n, ΔE_p и величина встроенного электрического поля, E_{int}, в слое MAPI для p-, i- и n-типов проводимости подложек c-Si собраны в таблице 5. Потенциальный барьер для носителей заряда почти не зависит от типа проводимости подложки. В то же время встроенное электрическое поле в MAPI на порядок больше в легированных подложках в сравнении с нелегированными. В расчетах предполагался р-типа проводимости подложек c-Si.

Таблица 5 – Величина потенциального барьера на границе MAPI/c-Si и величина встроенного электрического поля в слое MAPI для разных типов проводимости положки c-Si [134]

Проводимость c-Si	ΔE_p, эВ	ΔE_n, эВ	E_{int}, В/см
р-тип	0,365	0,180	9200
i-тип	0,296	0,180	387
n-тип	0,296	0,250	11200

На рисунке 3.31 показана зонная диаграмма для структур с кремниевыми нанонитями. В слоях МГП на кремниевых нанонитях также возникает встроенное электрическое поле.

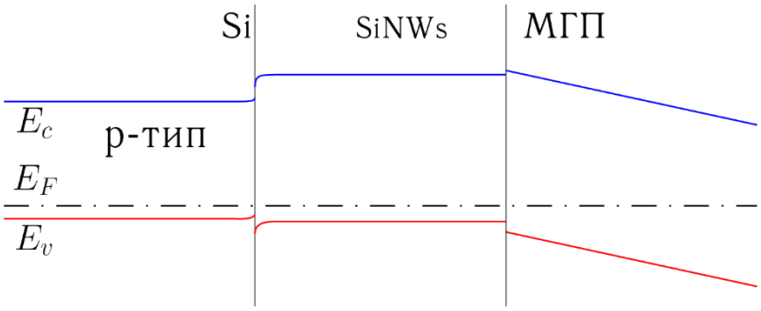


Рисунок 3.31 – Зонная диаграмма пленок MAPI на подложках SiNWs/c-Si

Спектры оптического отражения образцов метил-аммониевых перовскитов с разным составом галогенов представлены на рисунке 3.32. Исследование спектров отражения слоев МГП на разных подложках выявило снижение коэффициента отражения в области 1,2- 2,0 эВ и сдвиг пика в области края фундаментального поглощения. Интерференция Фабри-Перо указывает на однородность пленок МГП.

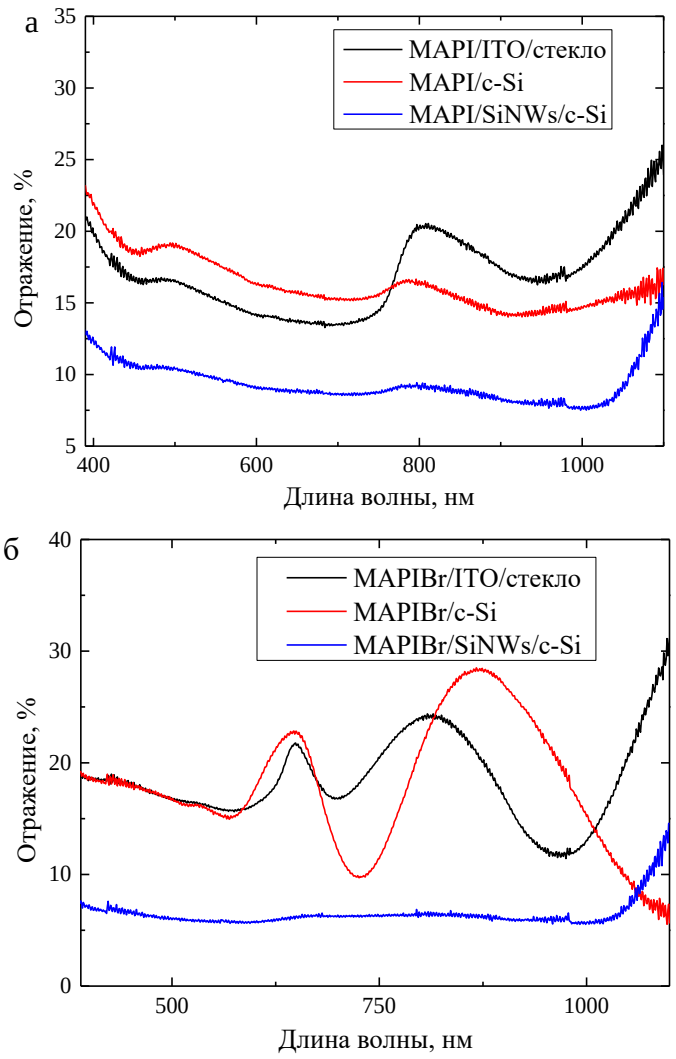


Рисунок 3.32 – Спектры отражения слоев MAPI и MAPIBr на подложках ITO/стекло, c-Si и SiNWs/c-Si

Было исследовано влияние подложек на ФЛ пленок МГП [135, 136]. На рисунке 3.33 показаны спектры ФЛ слоев МГП на разных подложках. Спектр ФЛ для ITO/стекло имеет пик при 770 нм, что характерно для MAPI, нанесенного на стекло [137]. Соответствующая энергия фотона 1,61 эВ близка к ширине запрещенной зоны MAPI согласно данным оптического поглощения (см. п. 3.2.1). Спектры ФЛ слоев MAPI на подложках c-Si и SiNWs/c-Si смещены в сторону более высоких энергий фотонов примерно на 5 и 7 нм соответственно по сравнению со спектром для ITO/стеклянной подложки. Поскольку полученные SiNWs характеризуются размерами поперечного сечения порядка 100 нм, запрещенная зона и величина легирования в таких SiNWs аналогичны значениям для соответствующей подложки c-Si p-типа [39]. Электрическое поле в MAPI может быть дополнительно усилено дефектными состояниями на границах между MAPI и подложкой. Кремниевая подложка также влияет на ФЛ перовскитом со смешанным составом галогенов.

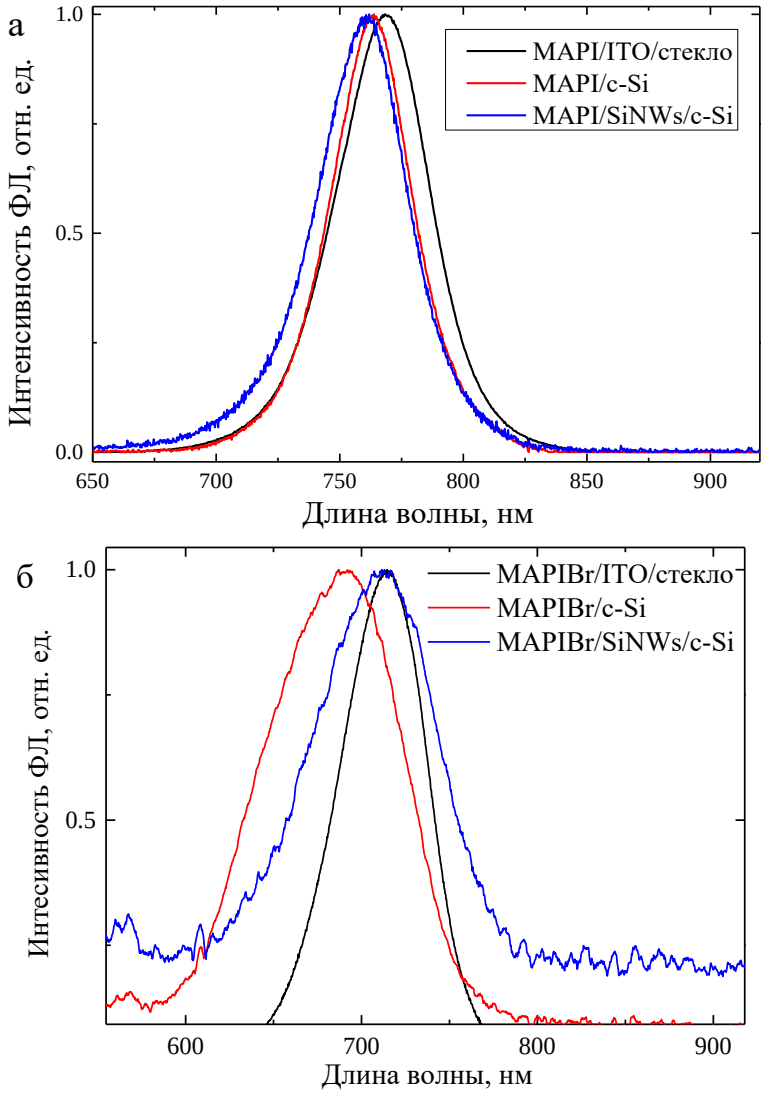


Рисунок 3.33 – Спектры фотолюминесценции МГП состава (а) MAPI и (б) MAPIBr на подложках ITO, c-Si и кремниевых нанонитях

На рисунке 3.34 показаны спектры ФЛ слоев MAPI на разных подложках в координатах энергии фотона. Спектр ФЛ для ITO/стекло имеет пик при 1,616 эВ, что характерно для МГП, нанесенного на стекло [115]. Положение максимума спектра ФЛ близко к ширине запрещенной зоны MAPI, определенной по данным оптического поглощения [104]. Спектр ФЛ слоев MAPI на подложках c-Si смещен в сторону более высоких энергий фотонов примерно на 12 мэВ по сравнению со спектром для ITO/стеклянной подложки. Эти сдвиги можно объяснить ионизацией экситонов во встроенном электрическом поле в слое МГП, силу которого, $\mathcal{E}$, можно оценить из соотношения [138, 139]:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{q\hbar}\left(\frac{2}{3}\Delta E\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{m^*} \qquad (38)$$

где q – элементарный заряд, $\hbar$ – постоянная планка, m^* – эффективная масса носителей заряда, ΔE – изменение энергии максимума спектра ФЛ, составляющее 10±2 мэВ. Результаты оценки дают значение напряженности поля в пленке MAPI 8800 В/см, что близко к значениям, полученным из построения зонных диаграмм (9200 В/см). Электрическое поле в MAPI может быть дополнительно усилено дефектными состояниями на границах между MAPI и подложкой.

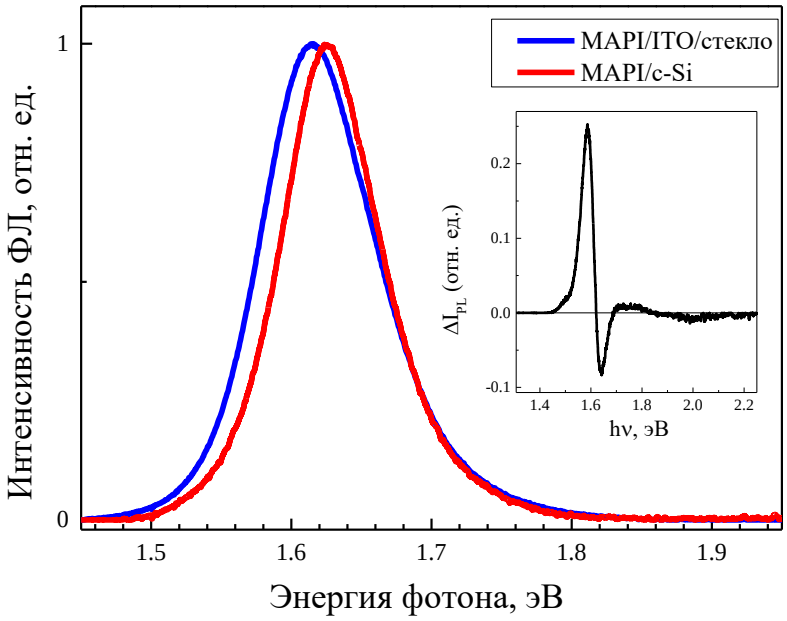


Рисунок 3.34 – Нормированные спектры ФЛ слоев MAPI на подложках ITO/стекло и c-Si. На вставке показан соответствующий дифференциальный спектр. Шаг измерений в области максимума ФЛ 0,5 мэВ [134]

На рисунке 3.35 показаны кинетики ФЛ для исследованных образцов. Время жизни ФЛ для образца со слоем MAPI на подложке ITO/стекло составляет около 25±2 нс, и оно существенно не изменяется при возбуждении слоя MAPI со

стороны стекла. Этот факт указывает либо на относительно быструю диффузию фотовозбужденных носителей заряда, либо на аналогичные значения скорости поверхностной рекомбинации на передней и задней поверхностях пленки MAPI. Время жизни ФЛ уменьшается до 18±2 нс для образцов, нанесенных на подложки c-Si, соответственно, что означает увеличение безызлучательной поверхностной экситонов. Последнее можно объяснить ростом вероятности их диссоциации в электрическом поле, формируемом в слое MAPI при контакте с подложкой c-Si.

Численное решение одномерного уравнения диффузии с учетом дрейфового тока позволило оценить параметры пленок MAPI. Аппроксимация кинетики образца на подложке ITO/стекло дало значения амбиполярного коэффициента диффузии, D, в $3{,}3*10^{-3}$ см^2/с и скорости поверхностной рекомбинации, S, 5300 см/с. Предполагая те же параметры слоя MAPI была оценена напряженность встроенного поля около 4000 В/см. Для значения объемного времени жизни носителей заряда, τ_B, была взята оценка 50 нс [115, 137].

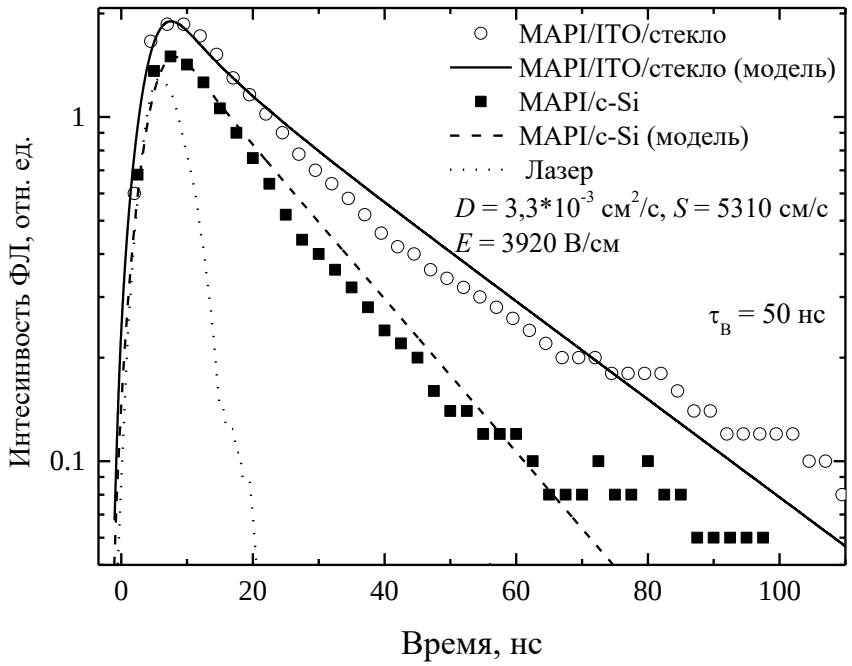


Рисунок 3.35 – Кинетики фотолюминесценции МГП на подложках ITO и c-Si. Фигурами показаны экспериментальные кривые, линиями – расчётные и лазерный импульс. Ширина возбуждающего лазерного импульса 10 нс. Шаг измерений 0,5 нс [134]

Получены несколько оценочных значений величины этого поля: из построений зонной диаграммы (9200 В/см), из изменения ширины запрещенной зоны за счет эффекта Франца-Келдыша (8800 см/с), из моделирования на основе одномерного уравнения диффузии (3920 В/см). Все оценки дают значения одного порядка.

Были проведены измерения кинетик фототока образцов под разным приложенным напряжением (рисунок 3.36). Ультрафиолетовое излучение лазера полностью поглощалось в пленке перовскита. Переменный характер кинетик указывает на взаимодействие между быстрым разделением зарядов во встроенном электрическом поле в слое MAPI и более медленной диффузией на границе раздела с подложкой c-Si. Результаты показывают, что не все фотогенерированные носители объединяются в объеме MAPI и на границе MAPI/c-Si. Часть фотоиндуцированных носителей может быть инжектирована в подложку c-Si, а затем в электрические контакты. Подаваемое напряжение смещения либо увеличивает встроенное поле, либо уменьшает его в зависимости от полярности напряжения. Из рисунка 3.36б видно, что время жизни фототока в структуре MAPI/c-Si на порядок больше, чем у подложки c-Si, покрытой SiNW.

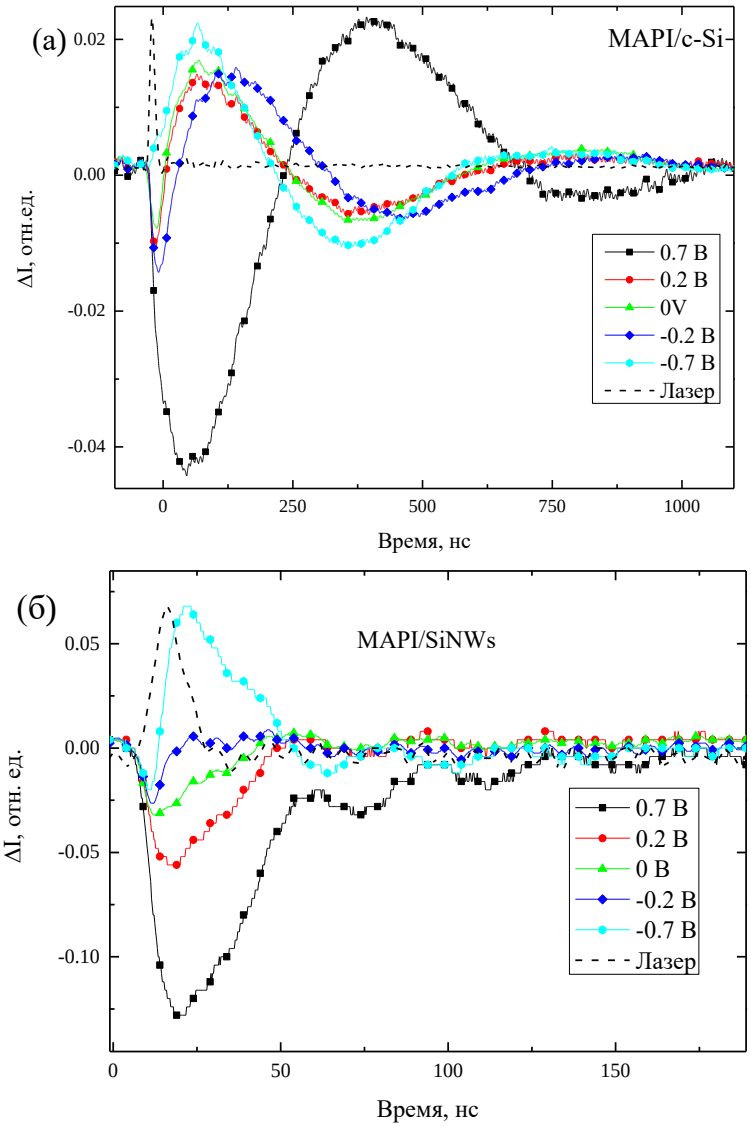


Рисунок 3.36 – Кинетики фототока в структурах ОМП состава MAPI и MAPIBr на подложках кристаллического кремния и кремниевых нанонитей. Пунктирной линией указан временной профиль возбуждающего импульса длительностью 10 нс. Шаг измерений 0,25 нс.

Получены темновые и световые вольтамперные характеристики образцов (рисунок 3.37). Образцы имеют диодную характеристику и фоточувствительны. Образцы с кремниевыми нанонитями имеют лучше выраженную диодную характеристику.

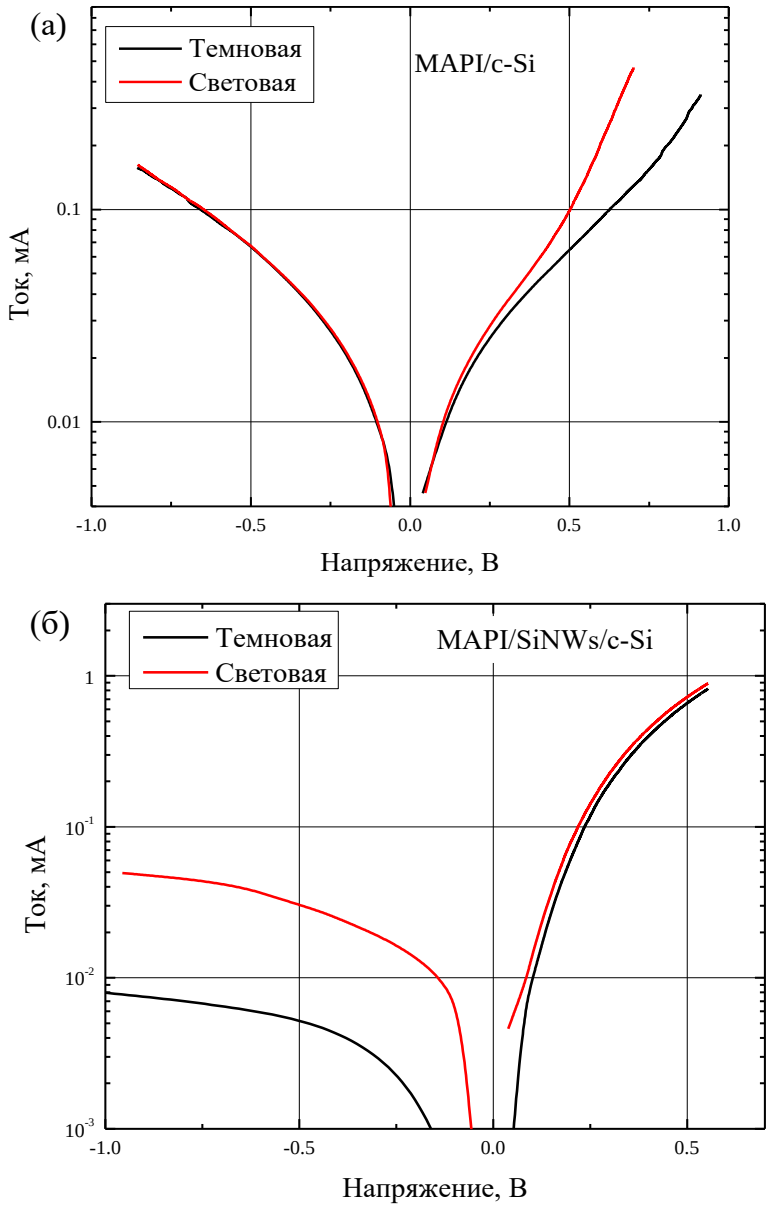


Рисунок 3.37 – Световая и темновая вольтамперные характеристики образцов структур на основе ОМП состава MAPI и MAPIBr на подложках c-Si и SiNWs

Рисунок 3.38 показывает смоделированные кинетики ФЛ и фототока для различной скорости диффузии в слое MAPI. Коэффициент диффузии в MAPI может варьироваться в широком диапазоне, и он очень чувствителен к технологии приготовления [121]. В случае перовскитов, обработанных раствором, коэффициенты диффузии составляют 0,02 см^2/ с и 0,01 см^2/с для электрона и дырок соответственно [108].

Показано, что кинетики фототока намного длиннее и сложнее, чем кинетики ФЛ. Последние демонстрируют временную зависимость, аналогичную импульсу возбуждения, но с временной задержкой, связанной с плотностью носителей заряда в слое MAPI. Фототок имеет два пика. В то время как быстрый отклик фототока в течение времени лазерного импульса объясняется инжекцией фотовозбужденных электронов из MAPI в золотой контакт, второй пик в масштабе времени от 100 до 500 нс может быть связан с медленной диффузией носителей на уровне MAPI по направлению к границе MAPI/c-Si.

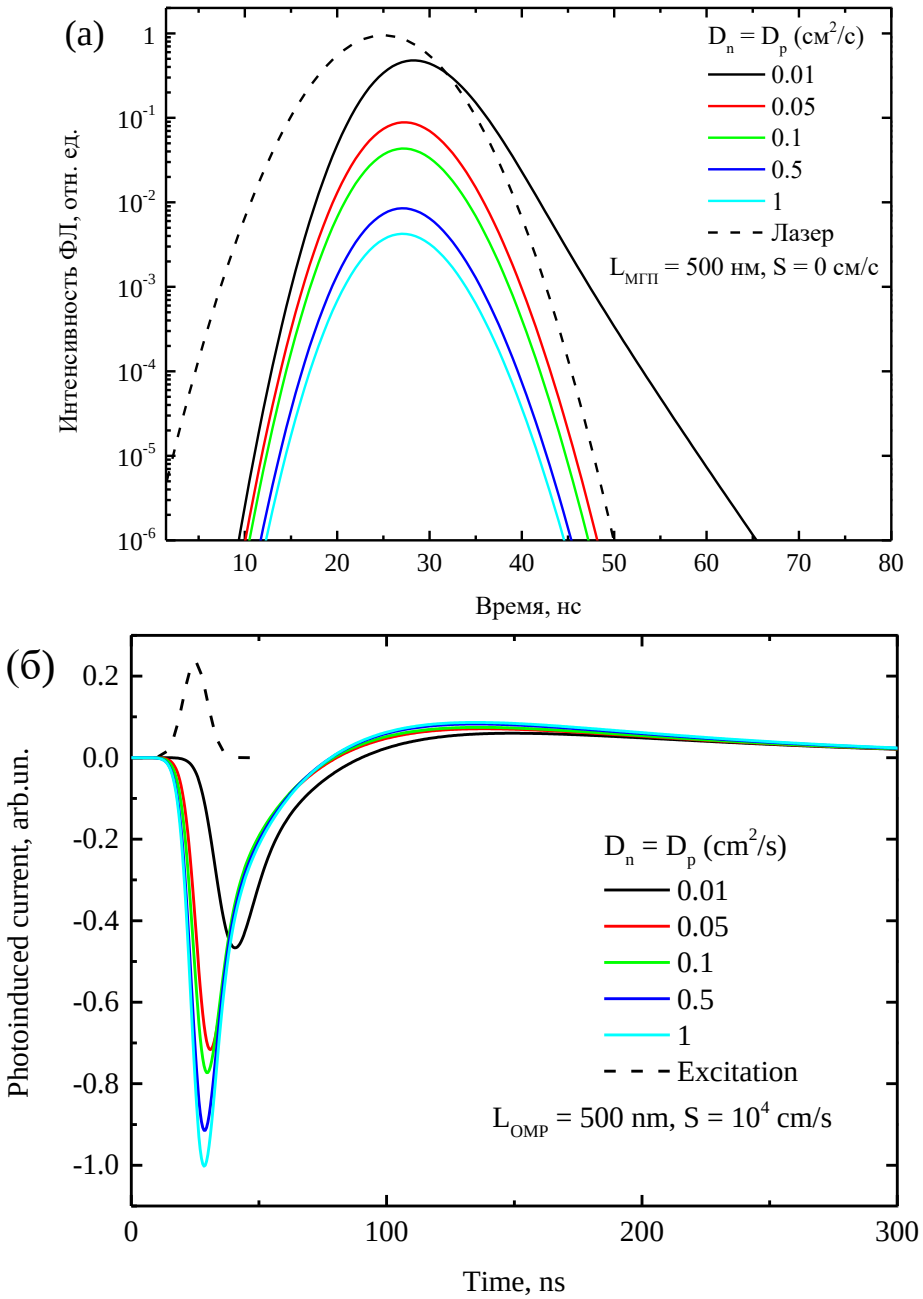


Рисунок 3.38 – Моделированные кинетики ФЛ (а) и фототока (б) в слое MAPI на кремниевой положке p-типа проводимости при разных коэффициентах диффузии. Пунктирная линия показывает фору импульса возбуждения

На рисунке 3.39 показаны расчетные кинетики фототока при разных значениях скорости поверхностной рекомбинации, S. В то время как отрицательный фототок сразу после импульса фотовозбуждения уменьшается с увеличением значения SRV, положительный фототок, задержанный примерно на 100 нс от фотовозбуждения, демонстрирует увеличение при большей поверхностной рекомбинации. Обратите внимание, что моделирование показывает низкое влияние значения поверхностной рекомбинации на кинетики ФЛ. Этот факт объясняется относительно длительным временем диффузии носителей ($\tau_D \approx {L_{per}^2}/{D} > 100\ ns$), которое не сильно влияет на излучательную рекомбинацию в слое MAPI.

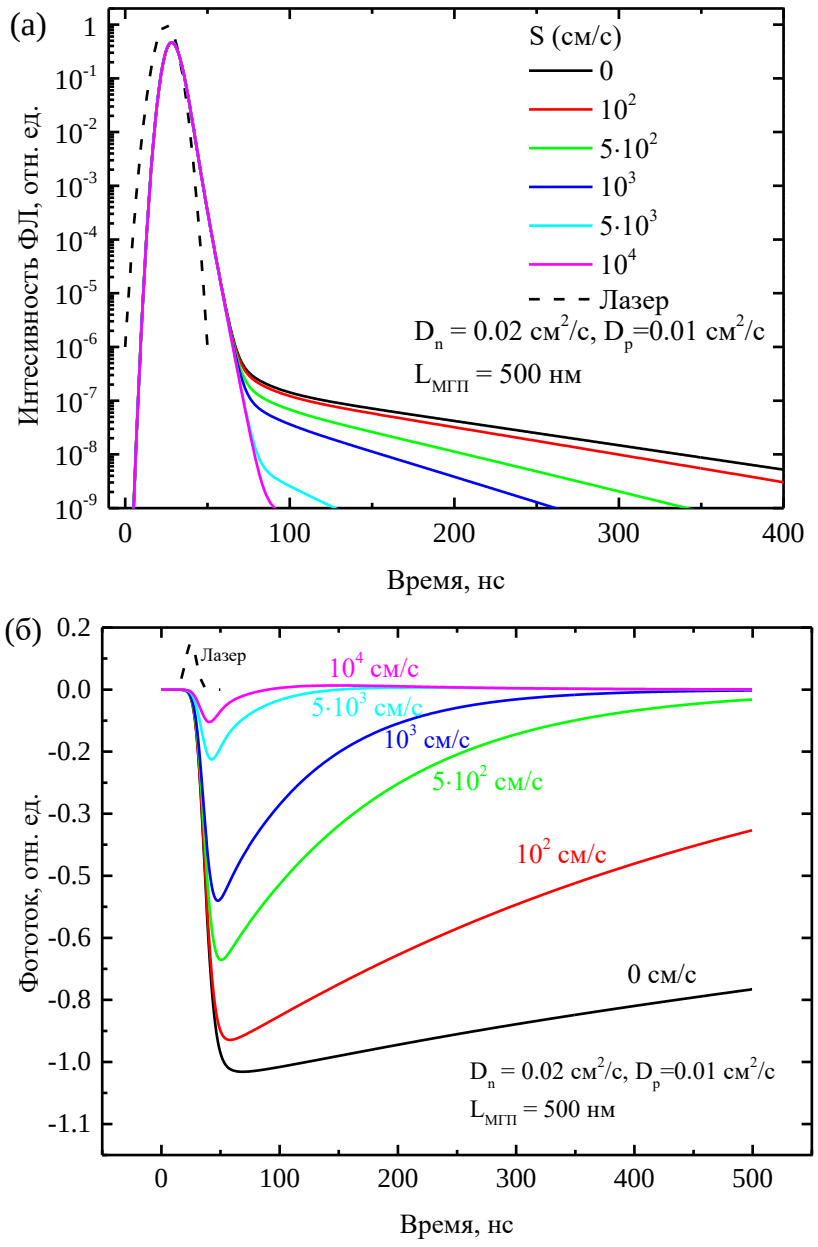


Рисунок 3.39 – Расчетные кинетики ФЛ (а) и фототока (б) в структурах MAPI/c-Si для различных скоростей поверхностной рекомбинации

Кинетики ФЛ и фототока, рассчитанные для различного приложенного напряжения, показаны на рисунке 3.40. Положительное напряжение компенсирует встроенное электрическое поле E_{int}, которое приводит к уменьшению дрейфового тока и замедлению кинетики фототока. С другой стороны, отрицательное напряжение увеличивает электрическое поле в MAPI и, следовательно, ток дрейфа.

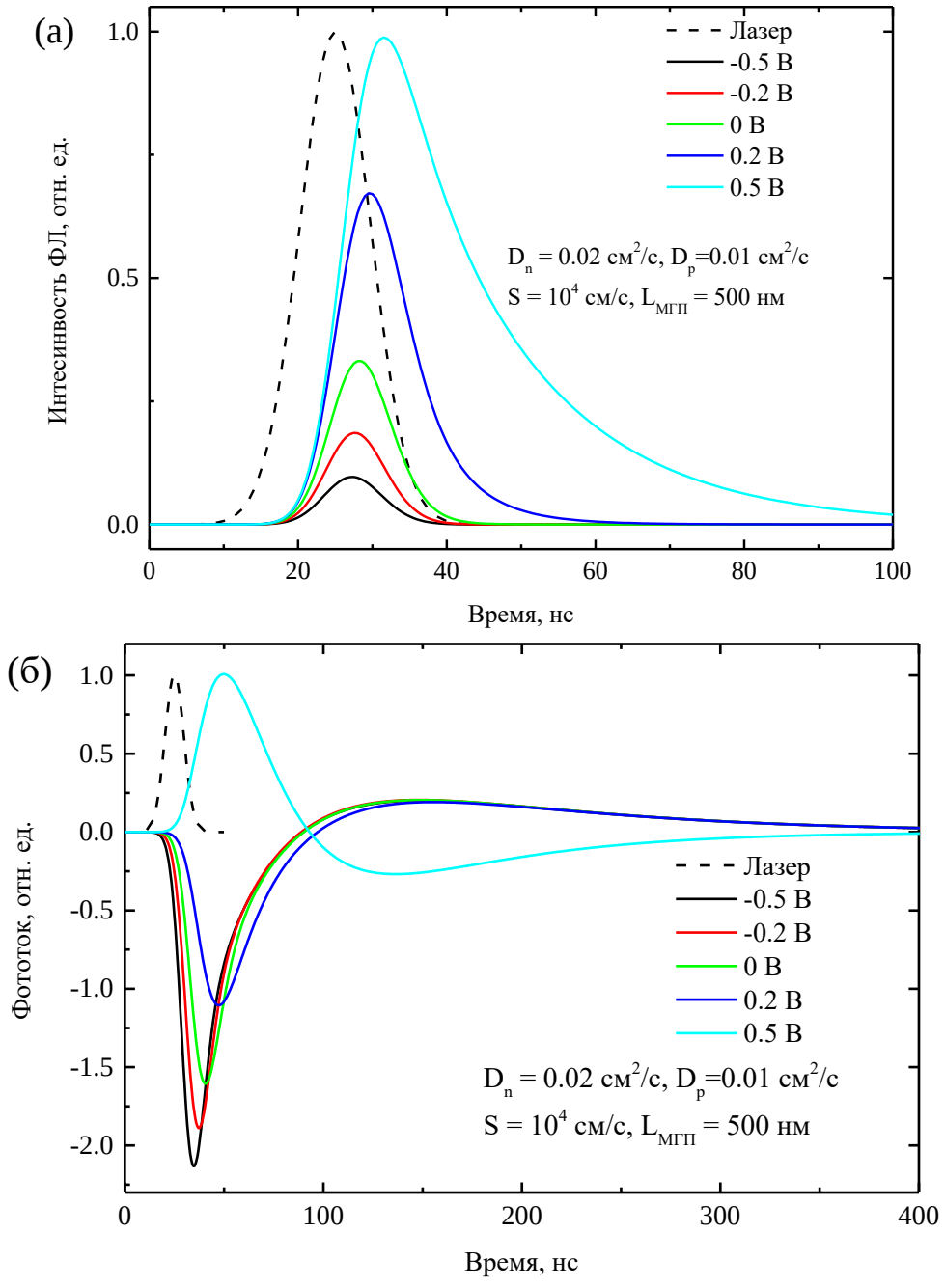


Рисунок 3.40 – Расчетные кинетики ФЛ (а) и фототока (б) в структурах MAPI/c-Si при разных приложенных напряжениях

Таким образом, полученные результаты измерения кинетики экситонной фотолюминесценции тонких слоев ОМП на поверхностях c-Si и ITO свидетельствуют о сильном влиянии встроенного электрического поля в гетероструктуре MAPI/c-Si на экситонные состояния в пленке перовскита при комнатной температуре. Данный эффект следует учитывать при оценке возможностей оптоэлектронных применений органометаллического перовскита в фоточувствительных и светоизлучающих устройствах на кремниевых подложках.

Из представленных выше данных следует, что структуры MAPI/c-Si с p-типом проводимости позволят контролировать процессы разделения и рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда в масштабе времени от 10 до 500 нс в зависимости от приложенного напряжения смещения. Увеличение коэффициента диффузии носителей в MAPI сокращает время жизни как ФЛ, так и фототока. Хотя безызлучательная поверхностная рекомбинация не влияет на время жизни ФЛ, фотоиндуцированный ток сильно уменьшается, когда скорость рекомбинации превышает 100 см/с. Полученные результаты указывают на возможное применение структур MAPI/c-Si в фотоэлектрической и светоизлучающей оптоэлектронике. Хотя моделирование сделано для простейшей структуры MAPI/c-Si, эта модель облегчает понимание процессов разделения носителей заряда в исследуемых образцах. Предложенная модель может быть легко модифицирована для описания более сложной системы с несколькими слоями, что обеспечит дальнейшие перспективы металлоорганических перовскитов для оптоэлектронных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были теоретически и экспериментально исследованы оптические и фотоэлектрические свойства наноструктур на основе кремния и органометаллических перовскитов и получены следующие основные результаты:

1. Теоретический анализ в рамках приближения эффективной среды оптических свойств слоев анизотропных кремниевых нанокристаллов выявил сильную зависимость их двулучепреломления, анизотропии отражения и дихроизма от концентрации свободных носителей заряда в нанокристаллах в диапазоне от 10^{18} до 10^{20} $см^{-3}$, а также от фактора заполнения среды нанокристаллами. Экспериментально обнаружена и теоретически обоснована немонотонная зависимость ИК спектров разностного пропускания анизотропных слоев пористого кремния, полученных на подложках сильно легированного кристаллического кремния и измеренных при взаимно перпендикулярных направлениях поляризации света. Полученные результаты указывают на новые возможности использования анизотропных кремниевых наноструктур в фотонике и терагерцовой оптике в качестве активных сред для управления оптическим излучением.

2. Исследованы оптические свойства пленок органометаллических галоидных перовскитов, полученных двухступенчатым методом осаждения из растворов и имеющих различный состав по содержанию йода и брома. Полученные данные свидетельствуют об усилении вклада экситонов в поглощение света вблизи края запрещенной зоны в бромистых перовскитах по сравнению с йодсодержащими. Край поглощения органометаллических перовскитов на основе соединений метил-аммония с йодид-бромидом свинца можно описать в рамках модели экситонов Ванье-Мотта с энергиями связи около 10 и 20 мэВ для $CH_3NH_3PbI_3$ и $CH_3NH_3PbBr_3$ соответственно, что можно объяснить усилением связи в экситонах в материале с большей ионностью связи.

3. Предложена количественная феноменологическая модель рекомбинации и разделения заряда в слоях органо-металлических перовскитов, осажденных на различные подложки, позволяющая рассчитывать пространственно-временные профили распределения неравновесных носителей заряда с учетом величины встроенного электрического поля в перовскитовом слое, его толщины, значений коэффициентов диффузии и времен жизни неравновесных носителей заряда, а также скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации на поверхности слоя и на границе с подложкой, которая позволяет моделировать экспериментально измеряемые кинетики спада интенсивности фотолюминесценции и фототока при импульсном фотовозбуждении с различной интенсивностью.

4. Исследованы кинетики фотолюминесценции слоев метил-аммониевых свинцово-йодистых перовскитов, полученных испарением в вакууме на диэлектрические подложки, и продемонстрировано, что при концентрации

фотовозбужденных носителей заряда 10^{15} – 10^{16} $см^{-3}$, при которой вкладом межзонной рекомбинации можно пренебречь, короткие времена жизни кинетики ФЛ объясняются относительно быстрой диффузией носителей заряда, приводящей к безызлучательной рекомбинации на поверхности. Используя численное решение одномерного уравнения диффузии проведено моделирование кинетик ФЛ и определены коэффициенты амбиполярной диффузии *D* и поверхностной рекомбинации *S* в таких слоях. Обнаружено что коэффициент диффузии *D* превышает 1 $см^2/с$, что на порядок больше, чем обычно наблюдается в пленках аналогичного перовскита, полученных из растворов. В то же время моделирования показало высокие значения скорости поверхностной рекомбинации $S \sim 10^4$ см/с в слоях перовскитов, полученных испарением в вакууме. Более высокие значения *D* в последних объясняются отсутствием электронных ловушек, характерных для получаемых из растворов аналогичных металл-галоидных перовскитов. Полученные результаты применимы при экспресс-диагностике оптоэлектронного совершенства слоев органометаллических перовскитов для использования в высокоэффективных солнечных элементах.

5. Обнаружен сдвиг спектра фотолюминесценции органометаллических перовскитов в сторону больших энергий фотонов и укорочение времени жизни фотолюминесценции по сравнению с слоями, нанесенными на стеклянную подложку с покрытием из проводящих оксидов металлов, что объясняется влиянием электрического поля с напряженностью порядка 10 кВ/см в формируемой гетероструктуре на кремниевой подложке, приводящего к полевой ионизации и распаду экситонов в слое перовскита. Проведенное экспериментальное и теоретическое исследование фотолюминесценции и фототока в гетероструктурах на основе слоев органометаллических перовскитов, нанесенных на подложки из кристаллического кремния и слоев кремниевых нанонитей, выявило возможности эффективного разделения и переноса фотовозбужденных носителей заряда, что проявляется в зависимости интенсивности и времен жизни фототока и фотолюминесценции от приложенного напряжения смещения. Полученные результаты указывают на возможности использования слоев органометаллических перовскитов в светоизлучающих оптоэлектронных устройствах, совместимых с кремниевыми управляющими элементами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Poole Jr C. P., Owens F. J. Introduction to nanotechnology. – John Wiley & Sons, 2003. – 400 p.

2 Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. – Физматкнига, 2006. – 496 с.

3 Thelander C., Agarwal P., Brongersma S., Eymery J., Feiner L.F, Forchel A., Scheffler M., Riess W., Ohlsson B.J, Gösele U., Samuelson L. Nanowire-based one–dimensional electronics // Materials Today. – 2006. – Vol. 9. – P. 28–35.

4 Schmidt V., Riel H., Senz St., Karg S., Riess W., Gösele U.Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth // Small. – 2006. – Vol. 2. – P.700–717.

5 Barrelet C. J., Greytak A. B., Lieber C. M. Nanowire Photonic Circuit Element // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4. – P.1981–1985.

6 LaPierre R., Sunkara M. Nanowires for energy // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23. – P.190201.

7 Chan C. K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., and Cui Y. High-perfomance lithium battery anodes using silicon nanowires // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – P. 31–35.

8 Zheng G., Patolsky F., Cui Y., Lieber C.M. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays // Nature Biotechnology. – 2005. – Vol.23. – P. 1294–1301.

9 Hahm J., Lieber C.M. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors // Nano Lett. – 2004. – Vol. 4. – P.51–54.

10 Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 4. – N 5. – P. 89–90.

11 Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon // Trans. Metall. Soc. AIME – 1965. – Vol. 233. – P. 1053– 1055.

12 Givargizov E.I. Fundamental Aspects of VLS Growth // J. Cryst. Growth. – 1975. – Vol. 31. – P. 20–30.

13 Haraguchi K., Katsuyama T., Hiruma K., Ogawa K. GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 60, № 6. – P. 745–747.

14 Hiruma K., Murakoshi H., Yazawa M., Katsuyama T. Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy // J. Crystal Growth. – 1996. – Vol. 163, № 3. – P. 226–231.

15 Whang D., Jin S., Wu Y., Lieber C.M., Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems // Nano Lett. – 2003. – Vol. 3, № 9. – P. 1255–1259.

16 Ohlsson B.J., Bjork M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L., Wallenberg L.R. Size-, shape-, and position-controlled GaAsnano-whiskers // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 3335–3337.

17 Martensson T., Carlberg P., Borgström M., Montelius, Seifert W., Samuelson L. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography // NanoLett. – 2004. – Vol. 4, № 4. – P. 699–702.

18 Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst // Nature Nanotechnology. – 2006. – Vol. 1. – P. 186 – 189.

19 Eisenhawer B., Zhang D., Clavel R., Berger A., Michler J., Christiansen S. Growth of doped silicon nanowires by pulsed laser deposition and their analysis by electron beam induced current imaging // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22. – P. 706–713.

20 Fuhrmann B., Leipner H. S., Höche H. R., Schubert L., Werner P., Gösele U. Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy // Nano Letters. – 2005. – Vol. 5. – P. 2524 –2527.

21 Oh S. H., Benthem K. V., Molina S. I., Borisevich A. Y., Luo W., Werner P., Pennycook S. J. Point defect configurations of supersaturated Au atoms inside Si nanowires // Nano letters. – 2008. – Vol. 8, № 4. – P. 1016–1019.

22 Sivakov V., Andrä G., Himcinschi C., Gösele U., Zahn D.R.T., Christiansen S.H. Growth peculiarities during vapor-liquid-solid growth of silicon nanowhiskers by electron-beam evaporation // Appl. Phys. – Vol. 85. – P. 311–315.

23 Malinovska D.D., Vassileva S.M., Tzenov N., Kamenova M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – N. 2. – P. 9–12.

24 Li X., Bohn P.W. Metal-assisted chemical etching in HF/H2O2 produces porous silicon // Appl.Phys.Lett. – 2000. – Vol. 77. – N.16. – P. 2572–2574.

25 Yae S., Kawamoto Y., Tanaka H., Fukumuro N., Matsuda H. Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cell // Electrochem. Commun. – 2003. – Vol. 5. – P. 632–636.

26 Hadjersi T., Gabouze N., Yamamoto N., Benazzouz C., Cheraga H. Blue luminescence from porous layers produced by metal-assisted chemical etching on low-doped silicon // Vacuum. – 2005. – Vol. 80. – P. 366–370.

27. ten Kortenaar M. V., de Goeij J. J., Kolar Z. I., Frens G., Lusse P. J., Zuiddam M. R., van der Drift E. Electroless silver deposition in 100 nm silicon structures // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, № 1. – P. 28–33.

28 Huang Zh., Geyer N., Werner P., de Boor J., and Gösele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review. // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23, № 2. – P. 285–308.

29 Stelzner Th., Pietsch M., Andrä G., Falk F., Ose E., Christiansen S.H. Silicon nanowire-based solar cells // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – P. 295–305.

30 Peng K., Xu Y., Wu Y., Yan Y., Lee S. T., Zhu J. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications // small. – 2005. – Vol. 1, № 11. – P. 1062–1067.

31 L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, M. Shih, S. LeBoeuf, M. Pietrzykowski, P. Codella, B. Korevaar, O. Sulima, J. Rand & others. Strong broadband optical absorption in silicon nanowire films // J. Nanophotonic. – 2007. – Vol. 1. – P. 552–641.

32 Gonchar K.A., Osminkina L.A., Sivakov V., Lysenko V., Timoshenko V.Yu. Optical properties of nanowire structures produced by the metal-assisted chemical etching of lightly doped silicon crystal wafers // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48, № 12. – P. 1613–1618.

33 Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 57, № 10. – P. 1046–1048.

34 Ischenko A. A., Fetisov G. V., Aslalnov L. A. Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control. – CRC Press, 2014.

35 Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S. H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82, № 12. – P. 125446.

36 M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, P.J. Reece, M. Gal. Efficient silicon light–emitting diodes // Nature. – 2001. – Vol. 412. – P. 805–808.

37 Presti C. D., Irrera A., Franzò G., Crupi I., Priolo F., Iacona F., Fallica P. G. Photonic–crystal silicon–nanocluster light– emitting device // Appl. Phys. Lett. –2006. – Vol. 88. – P. 854–957.

38 Guillois O., Herlin-Boime N., Reynaud C., Ledoux G., Huisken F. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, № 7. – P. 3677–3682.

39 Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. Optical properties of Si nanocrystals // physica status solidi (b). – 1999. – Vol. 215, № 2. – P. 871–932.

40 Osminkina L. A., Gonchar K. A., Marshov V. S., Bunkov K. V., Petrov D. V., Golovan L. A., Timoshenko V. Yu. Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal–assisted chemical etching: evidences for light localization effect // Nanoscale research letters. – 2012. – Vol. 7, № 1. – P. 524.

41 Lehmann V., Gösele U. Porous silicon formation: a quantum wire effect // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58. – P. 856–860.

42 Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности – М.: Физический факультет МГУ, 2008. – 189 с

43 Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – №. 6. – С. 619–638.

44 Oku T. Crystal structures of CH3NH3PbI3 and related perovskite compounds used for solar cells // Solar Cells–New Approaches and Reviews. – 2015. – P. 25.

45 Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells // Nature materials. – 2014. – Vol. 13, № 9. – P. 838.

46 Møller C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides // Nature. – 1958. – Vol. 182, № 4647. – P. 1436–1436.

47 O'regan B., Grätzel M. A low–cost, high–efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films // nature. – 1991. – Vol. 353, № 6346. – P. 737.

48 Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible–light sensitizers for photovoltaic cells // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, № 17. – P. 6050–6051.

49 Im J. H., Lee C. R., Lee J. W., Park S. W., Park N. G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3, № 10. – P. 4088–4093.

50 Hardin B. E., Snaith H. J., McGehee M. D. The renaissance of dye-sensitized solar cells // Nature photonics. – 2012. – Vol. 6, № 3. – P. 162.

51 Ahmed M. I., Habib A., Javaid S. S. Perovskite solar cells: potentials, challenges, and opportunities // International Journal of Photoenergy. – 2015. – Vol. 2015.

52 Manser J. S., Christians J. A., Kamat P. V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116, № 21. – P. 12956–13008.

53 Yin W. J., Yang J. H., Kang J., Yan Y., Wei S. H. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, № 17. – P. 8926–8942.

54 Dimroth F., Tibbits T. N., Niemeyer M., Predan F., Beutel P., Karcher C., Bett A. W. Four-junction wafer-bonded concentrator solar cells // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 343–349.

55 Eperon G. E., Hörantner M. T., Snaith H. J. Metal halide perovskite tandem and multiple–junction photovoltaics // Nature Reviews Chemistry. – 2017. – Vol. 1, № 12. – P. 0095.

56 De Vos A. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1980. – Vol. 13, № 5. – P. 839.

57 National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies. – 2016

58 Reinders A., Verlinden P., Sark W., Freundlich A. Photovoltaic solar energy: from fundamentals to applications. – John Wiley & Sons, 2016. – 718 p.

59 Mitzi D. B., Gunawan O., Todorov T. K., Wang K., Guha S. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – Vol. 95, № 6. – P. 1421–1436.

60 Löper P., Moon S.J., De Nicolas S.M., Niesen B., Ledinsky M., Nicolay S., Ballif C. Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, № 3. – P. 1619–1629.

61 Bailie C. D., Christoforo M. G., Mailoa J. P., Bowring A. R., Unger E. L., Nguyen W. H., Noufi R. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS // Energy & Environmental Science. – 2015. – Vol. 8, № 3. – P. 956–963.

62 Guo F., Azimi H., Hou Y., Przybilla T., Hu M., Bronnbauer C., Brabec C. J. Hig-–performance semitransparent perovskite solar cells with solution-processed silver nanowires as top electrodes // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, № 5. – P. 1642–1649.

63 Kranz L., Abate A., Feurer T., Fu F., Avancini E., Löckinger J., Tiwari A. N. High-efficiency polycrystalline thin film tandem solar cells // The journal of physical chemistry letters. – 2015. – Vol. 6, № 14. – P. 2676–2681.

64 Fu F., Feurer T., Jäger T., Avancini E., Bissig B., Yoon S., Tiwari A. N. Low-temperature-processed efficient semi-transparent planar perovskite solar cells for bifacial and tandem applications // Nature communications. – 2015. – Vol. 6. – P. 8932.

65 Liu P., Liu X., Lyu L., Xie H., Zhang H., Niu D., Gao Y. Interfacial electronic structure at the CH3NH3PbI3/MoOx interface // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 106, № 19. – P. 193903.

66 Bush K. A., Bailie C. D., Chen Y., Bowring A. R., Wang W., Ma W., McGehee M.D. Thermal and environmental stability of semi-transparent perovskite solar cells for tandems enabled by a solution-processed nanoparticle buffer layer and sputtered ITO electrode // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28, № 20. – P. 3937–39.

67 Chen B., Bai Y., Yu Z., Li T., Zheng X., Dong Q., Huang J. Efficient semitransparent Perovskite solar cells for 23.0%-efficiency Perovskite/Silicon four-terminal tandem cells // Advanced Energy Materials. – 2016. – Vol. 6, № 19. – P. 1601128.

68 Werner J., Barraud L., Walter A., Bräuninger M., Sahli F., Sacchetto D., Despeisse M. Efficient near-infrared-transparent perovskite solar cells enabling direct comparison of 4-terminal and monolithic perovskite/silicon tandem cells // ACS Energy Letters. – 2016. – Vol. 1, № 2. – P. 474–480.

69 Duong T., Wu Y., Shen H., Peng J., Fu X., Jacobs D., Franklin E. Rubidium multication perovskite with optimized bandgap for perovskite-silicon tandem with over 26% efficiency // Advanced Energy Materials. – 2017. – Vol. 7, № 14. – P. 1700228.

70 Todorov T., Gershon T., Gunawan O., Sturdevant C., Guha S. Perovskite-kesterite monolithic tandem solar cells with high open-circuit voltage // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 105, № 17. – P. 173902.

71 Todorov T., Gershon T., Gunawan O., Lee Y. S., Sturdevant C., Chang L. Y., Guha S. Monolithic perovskite-CIGS tandem solar cells via in situ band gap engineering // Advanced Energy Materials. – 2015. – Vol. 5, № 23. – P. 1500799.

72 Shockley W., Queisser H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // Journal of applied physics. – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. 510–519.

73 Ball J. M., Stranks S. D., Hörantner M. T., Hüttner S., Zhang W., Crossland E. J., Snaith H.J. Optical properties and limiting photocurrent of thin-film perovskite solar cells // Energy & Environmental Science. – 2015. – Vol. 8, № 2. – P. 602–609.

74 Lal N. N., White T. P., Catchpole K. R. Optics and light trapping for tandem solar cells on silicon // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2014. – Vol. 4, № 6. – P. 1380–1386.

75 Löper P., Niesen B., Moon S. J., De Nicolas S. M., Holovsky J., Remes Z., Ballif C. Organic-inorganic halide perovskites: Perspectives for silicon-based tandem solar cells // IEEE Journal of Photovoltaics. – 2014. – Vol. 4, № 6. – P. 1545–1551.

76 Isabella O., Solntsev S., Caratelli D., Zeman M. 3-D optical modeling of thin-film silicon solar cells on diffraction gratings // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2013. – Vol. 21, № 1. – P. 94–108.

77 Lacombe J., Sergeev O., Chakanga K., von Maydell K., Agert C. Three dimensional optical modeling of amorphous silicon thin film solar cells using the finite-difference time-domain method including real randomly surface topographies // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110, № 2. – P. 023102.

78 Pettersson L. A. A., Roman L. S., Inganäs O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 86, № 1. – P. 487–496.

79 Centurioni E. Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers // Applied Optics. – 2005. – Vol. 44, № 35. – P. 7532–7539.

80 Chen C.W., Hsiao S.Y., Chen C. Y., Kang H. W., Huang Z. Y., Lin H.W. Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, № 17. – P. 9152–9159.

81 Filipič M., Löper P., Niesen B., De Wolf S., Krč J., Ballif C., Topič M. CH3NH3PbI3 perovskite/silicon tandem solar cells: characterization based optical simulations // Optics express. – 2015. – Vol. 23, № 7. – P. A263–A278.

82 Grant D. T., Catchpole K. R., Weber K. J., White T. P. Design guidelines for perovskite/silicon 2-terminal tandem solar cells: an optical study // Optics express. – 2016. – Vol. 24, № 22. – P. A1454–A1470.

83 Asadpour R., Chavali R. V. K., Ryyan Khan M., Alam M. A. Bifacial Si heterojunction-perovskite organic-inorganic tandem to produce highly efficient (η T*∼ 33%) solar cell // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 106, № 24. – P. 243902.

84 Schneider B. W., Lal N. N., Baker–Finch S., White T. P. Pyramidal surface textures for light trapping and antireflection in perovskite-on-silicon tandem solar cells // Optics express. – 2014. – Vol. 22, № 106. – P. A1422–A1430.

85 Albrecht S., Saliba M., Correa-Baena J. P., Jäger K., Korte L., Hagfeldt A. Towards optical optimization of planar monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells // Journal of Optics. – 2016. – Vol. 18, № 6. – P. 064012.

86 Bush K. A., Palmstrom A. F., Zhengshan J. Y., Boccard M., Cheacharoen R., Mailoa J. P., Peters I. M. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. 17009.

87 Liu H., Ren Z., Liu Z., Aberle A. G., Buonassisi T., Peters I. M. The realistic energy yield potential of GaAs-on-Si tandem solar cells: a theoretical case study // Optics express. – 2015. – Vol. 23, № 7. – P. A382–A390.

88 Liu H., Aberle A. G., Buonassisi T., Peters I. M. On the methodology of energy yield assessment for one-Sun tandem solar cells // Solar Energy. – 2016. – Vol. 135. – P. 598–604.

89 Betts T. R., Jardine C. N., Gottschalg R., Infield D. G., Lane K. Impact of spectral effects on the electrical parameters of multijunction amorphous silicon cells // 3rd World Conference onPhotovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of. – IEEE, 2003. – Vol. 2. – P. 1756–1759.

90 Williams S.R., Betts T.R., Helf T., Gottschalg R., Beyer H.G., Infield D. G. Modelling long-term module performance based on realistic reporting conditions with consideration to spectral effects // 3rd World Conference onPhotovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of. – IEEE, 2003. – Vol. 2. – P. 1908–1911.

91 Futscher M. H., Ehrler B. Efficiency limit of perovskite/Si tandem solar cells // ACS Energy Letters. – 2016. – Vol. 1, № 4. – P. 863–868.

92 Berdiyorov G. R., Madjet M.E., El–Mellouhi F., Peeters F.M. Effect of crystal structure on the electronic transport properties of the organometallic perovskite CH3NH3PbI3 // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – Vol 148. – P. 60.

93 Sivakov V., Christiansen S. Novel discovery of silicon // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2012. – Vol. 7, № 6. – P. 583–590.

94 Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surface science reports. – 2000. – Vol. 38, № 1–3. – P. 1–126.

95 Even J., Pedesseau L., Katan C. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 22. – P. 11566–11572.

96 Xing G., Mathews N., Sun S., Lim S. S., Lam Y. M., Grätzel M., Sum T. C. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH3NH3PbI3 // Science. – 2013. – Vol. 342, № 6156. – P. 344–347.

97 Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1971. – 399 с.

98 Yang Y., Yang M., Moore D.T., Yan Y., Miller E.M., Zhu K., Beard M.C. Top and bottom surfaces limit carrier lifetime in lead iodide perovskite films // Nature Energy. – 2017. – Vol. 2, № 2. – P. 16207.

99 Assilbayeva R.B., Turmukhamedov A. ZH., Sekerbayev K.S., Taurbayev E.T., Nikulin V.E., Taurbayev T.I., Rodichkina S.P., Timoshenko V. Yu. Silicon nanostructures for visible and infrared photonic devices // Сборник тезисов докладов «VI Международный симпозиум по когерентному оптическому излучению

полупроводниковых соединений и структур». Москва-Звенигород, 2017. – P. 51–52.

100. Timoshenko V. Yu., Osminkina L. A., Efimova A. I., Golovan L.A., Kashkarov P.K., Kovalev D., Kunzner N., Gross E., Diener J., Koch F. Anisotropy of Optical Absorption in Birefringent Porous Silicon // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67, № 11. – P. 1134.

101 Sekerbayev K. S., Taurbayev Ye. T., Efimova A. I., Timoshenko V. Yu., Taurbayev T. I. Effect of Free Charge Carriers on Birefringence and Dichroism in Anisotropic Porous Silicon Layers // Semiconductors. – 2017. – Vol. 51, No. 8, P. 1047–1051.

102 Sekerbayev K. S., Botantayeva G. E., Taurbayev E. T., Mansurov Z. A., Dyakonov V. V., Timoshenko V. Yu., Taurbayev T. I. Optical absorption properties of organometal perovskites with different iodine and bromine content // Proceedings of International Conference «Recent Advances in Photovoltaics: Novel materials and device concepts for flexible and thin-film solar cells». Bukhara, 2016. – P. 18–19.

103 Sekerbayev K. S., Botantayeva G. E., Taurbayev E. T., Timoshenko V. Yu., Taurbayev T. I. Optical absorption spectroscopy of organometal perovskites with different iodine and bromine content for photovoltaic technologies // Proceedings of International Conference and Exhibition on «Renewable Energy Technologies». Islamabad, 2016. – P. 5.

104 Sekerbayev K.S., Taurbayev Ye.T., Bazylenko T.Yu., Taurbayev T.I., Timoshenko V.Yu. Peculiarities of the Optical Properties of Organometallic Perovskites with Variable Content of Iodine and Bromine // Technical Physics Letters. – 2017. – Vol. 43, No. 5. – P. 485–487.

105 Tanaka K., Takahashi T., Ban T., Kondo T., Uchida K., Miura N. Comparative study on the excitons in lead-halide-based perovskite-type crystals CH3NH3PbBr3 CH3NH3PbI3 // Solid state communications. – 2003. – Vol. 127, № 9–10. – P. 619–623.

106 Харламова М. В., Саполетова, Н. А., Елисеев, А. А., Лукашин, А. В. Оптические свойства наночастиц gamma-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния // Письма в Журнал технической физики. – 2008. – Т. 34. – №. 7. – С. 36–43.

107 D'innocenzo V., Grancini G., Alcocer M. J., Kandada A. R. S., Stranks S. D., Lee M. M., Lanzani G., Snaith H. J., Petrozza A. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites // Nature communications. – 2014. – Vol. 5. – P. 3586.

108 Stranks S.D., Eperon G.E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M.J.P., Leijtens T., Herz L.M., Petrozza A., Snaith H.J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber // Science. – 2013. – Vol. 342. // – N. 6156. – P. 341–344.

109 Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J. Electron-hole diffusion lengths> 175 μm in solution-grown CH3NH3PbI3 single crystals // Science. – 2015. – Vol. 347, № 6225. – P. 967–970.

110 Zhang F., Yang B., Li Y., Deng W., He R. Extra long electron-hole diffusion lengths in CH 3 NH 3 PbI 3-x Cl x perovskite single crystals // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Vol. 5, № 33. – P. 8431–8435.

111 Eperon G.E., Stranks S.D., Menelaou C., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells // Energy & Environmental Science. – 2014. – Vol. 7, № 3. – P. 982–988.

112 Rehman W., Milot R.L., Eperon G.E., Wehrenfennig C., Boland J.L., Snaith H.J., Johnston M.B., Herz L.M. Charge-carrier dynamics and mobilities in formamidinium lead mixed-halide perovskites // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27, № 48. – P. 7938–7944.

113 Chirvony V. S., González-Carrero S., Suárez I., Galian R. E., Sessolo M., Bolink H. J., Martínez-Pastor J. P., Pérez-Prieto J. Delayed luminescence in lead halide perovskite nanocrystals // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – N. 24. – P. 13381–13390.

114 Borchert J., Milot R. L., Patel J. B., Davies C. L., Wright A. D., Martínez Maestro L., Snaith H. J., Herz L. M., Johnston M. B. Large-Area, Highly Uniform Evaporated Formamidinium Lead Triiodide Thin Films for Solar Cells // ACS Energy Letters. – 2017. – V. 2, № 12. – P. 2799–2804.

115 Chirvony V. S., Martínez-Pastor J. P. Trap-Limited Dynamics of Excited Carriers and Interpretation of the Photoluminescence Decay Kinetics in Metal Halide Perovskites // The journal of physical chemistry letters. – 2018. – Vol. 9, № 17. – P. 4955–4962.

116 Crothers T.W., Milot R.L., Patel J.B., Parrott E.S., Schlipf J., Müller-Buschbaum P., Johnston M.B., Herz L.M. Photon reabsorption masks intrinsic bimolecular charge-carrier recombination in CH3NH3PbI3 perovskite // Nano letters. – 2017. – Vol. 17, № 9. – P. 5782–5789.

117 Wehrenfennig C., Eperon G. E., Johnston M. B., Snaith H. J., Herz L. M. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites // Advanced materials. – 2014. – Vol. 26, № 10. – P. 1584–1589.

118 Yang Y., Yang M., Li Z., Crisp R., Zhu K., Beard M.C. Comparison of recombination dynamics in CH3NH3PbBr3 and CH3NH3PbI3 perovskite films: influence of exciton binding energy // The journal of physical chemistry letters. – 2015. – Vol. 6, № 23. – C. 4688– 4692.

119 deQuilettes D.W., Koch S., Burke S., Paranji R.K., Shropshire A.J., Ziffer M.E., Ginger D.S. Photoluminescence lifetimes exceeding 8 μs and quantum yields exceeding 30% in hybrid perovskite thin films by ligand passivation // ACS Energy Letters. – 2016. – V. 1, № 2. – P. 438–444.

120 Chirvony V.S., Sekerbayev K.S., Pérez-del-Rey D., Martínez-Pastor J. P., Palazon F., Boix P.P., Taurbayev T.I., Sessolo M., Bolink H.J. Short Photoluminescence Lifetimes in Vacuum–Deposited CH3NH3PbI3 Perovskite Thin Films as a Result of Fast Diffusion of Photogenerated Charge Carriers // The journal of physical chemistry letters. – 2019. – Vol. 10, № 17. – P. 5167–5172.

121 Johnston M. B., Herz L. M. Hybrid perovskites for photovoltaics: charge-carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies // Accounts of chemical research. – 2015. – Vol. 49, № 1. – P. 146–154.

122 Stranks S. D., Burlakov V. M., Leijtens T., Ball J. M., Goriely A., Snaith H. J. Recombination kinetics in organic-inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states // Physical Review Applied. – 2014. – Vol. 2, № 3. – P. 034007.

123 Stephens A. W., Aberle A. G., Green M. A. Surface recombination velocity measurements at the silicon-silicon dioxide interface by microwave-detected photoconductance decay // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76, № 1. – P. 363–370.

124 Guo Z., Manser J. S., Wan Y., Kamat P. V., Huang L. Spatial and temporal imaging of long-range charge transport in perovskite thin films by ultrafast microscopy // Nature communications. – 2015. – Vol. 6. – P. 7471.

125 Bi Y., Hutter E. M., Fang Y., Dong Q., Huang J., Savenije T. J. Charge carrier lifetimes exceeding 15 μs in methylammonium lead iodide single crystals // The journal of physical chemistry letters. – 2016. – Vol. 7, № 5. – P. 923–928.

126 Tian W., Zhao C., Leng J., Cui R., Jin S. Visualizing carrier diffusion in individual single-crystal organolead halide perovskite nanowires and nanoplates // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, № 39. – P. 12458–12461.

127 Sproul A. B. Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76, № 5. – P. 2851–2854.

128 Ščajev P., Aleksiejūnas R., Miasojedovas S., Nargelas S., Inoue M., Qin C., Juršėnas S. Two Regimes of Carrier Diffusion in Vapor-Deposited Lead-Halide Perovskites // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, № 39. – P. 21600–21609.

129 Derhacobian N., Fine P., Walton J. T., Wong Y. K., Rossington C. S., Luke P. N. Determination of surface recombination velocity and bulk lifetime in detector grade silicon and germanium crystals // IEEE transactions on nuclear science. – 1994. – Vol. 41, № 4. – P. 1026–1030.

130 Wang J., Fu W., Jariwala S., Sinha I., Jen A. K. Y., Ginger D. S. Reducing Surface Recombination Velocities at the Electrical Contacts Will Improve Perovskite Photovoltaics // ACS Energy Letters. – 2018. – Vol. 4, № 1. – P. 222–227.

131 Bisquert J., Vikhrenko V. S. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, № 7. – P. 2313–2322.

132 Ansari-Rad M., Anta J. A., Bisquert J. Interpretation of diffusion and recombination in nanostructured and energy–disordered materials by stochastic quasiequilibrium simulation // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, № 32. – P. 16275–16289.

133 Секербаев К. С., Таурбаев Е. Т., Чирвоный В. С., Мартинес-Пастор Х. П., Тимошенко В. Ю., Таурбаев Т. И. // Моделирование кинетик затухания фотолюминесценции в тонких пленках метал-галоидных перовскитов: определяющая роль безызлучательной поверхностной рекомбинации // Вестник КазНИТУ. – 2018. – Т. 23, № 6. – С. 58–64.

134 Varache R., Leendertz C., Gueunier–Farret M.E., Haschke J., Muñoz D., Korte L. Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. // – Vol. 141. – P. 14–23.

135 Секербаев К.С., Таурбаев Е.Т., Сараева И.Н., Кудряшов С.И., Ионин А.А., Тимошенко В.Ю. Ускорение распада экситонов в пленке органометаллического перовскита на поверхности кристаллического кремния // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 110, № 9. – С 591–594.

136 Sekerbayev K.S., Taurbayev E.T., Nikulin V.E., Taurbayev T.I., Baranov A.N., Timoshenko V.Yu. Enhanced photoluminescent properties of organo-metal perovskites deposited on nanostructured semiconductor substrates // Сборник тезисов докладов «VI Международный симпозиум по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур». Москва-Звенигород, 2017. – P 57.

137 Таурбаев Т.И., Диханбаев К.К., Шабдан Е., Тлеубаева И.С., Таурбаев Е. Т., Секербаев К. С. Формирование наночастиц NiOx, использующих для дырочно-транспортных слоев в органической оптоэлектронике // Материалы Республиканской конференции «SCIENCE AND BUSINESS». Алматы, 2019.

138 Chen L. C., Chen J. C., Chen C. C., Wu C. G. Fabrication and properties of high-efficiency perovskite/PCBM organic solar cells // Nanoscale research letters. – 2015. – Vol. 10, № 1. – P. 312.

139 Keldysh L. V. The effect of a strong electric field on the optical properties of insulating crystals // Sov. Phys. JETP. – 1958. – Vol. 7, № 5. – P. 788–790.

140 Vavilov V. S. Radiation ionization processes in germanium and silicon crystals // Soviet Physics Uspekhi. – 1962. – Vol. 4, № 5. – P. 761.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным консультантам: профессору Таурбаеву Токтару Искатаевичу (КазНУ им. аль-Фараби), чья безмерная поддержка и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы от ее начала и до конца, теплое отеческое отношение и удивительные по научной глубине дискуссии навсегда сохранятся в сердце, и профессору Тимошенко Виктору Юрьевичу (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) за высококвалифицированные научные консультации и помощь во время выполнения диссертации.

Автор также выражает глубокую благодарность всем, кто помогал в подготовке и проведении исследований по теме диссертации, а также в обсуждении ее результатов:

– проф. Дьяконову В. (Julius-Maximilian University of Würzburg, г. Вюрцбург, Германия) за предоставленную возможность научится основам технологии получения органометаллических перовскитов;

– д.ф.-м.н. Чирвоному В.С. (Университет Валенсии, г. Валенсия, Испания) за помощь в получении и характеризации образцов органометаллического перовскита, а также в теоретическом описании их свойств;

– к.ф.-м.н. Прядуну В.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) за помощь в измерении вольтамперных характеристик образцов;

– к.ф.-м.н. Ефимовой А. И. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) за помощь в измерении инфракрасных спектров образцов наноструктурированного кремния;

– Сараевой И.Н. (Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Москва, Россия) за помощь в измерениях методом сканирующей электронной микроскопии;

– Шарафутдинову Р.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) за помощь в формировании электрических контактов на образцах;

– Шабдану Е. (КазНУ им. аль-Фараби) за помощь в формировании пленок органометаллического перовскита.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Программа MathCad расчета анизотропии кремниевых наноструктур

$e1 := 11.7 \qquad e2 := 1 \qquad p := 1.3 \qquad go := 550 \qquad ge := \frac{go}{1} \qquad x(p) := p \qquad xp(Np) := \sqrt{\frac{Np}{4.13 \cdot 10^{12}}}$

$$\varepsilon e(\omega, Np) := \left[e1 - \frac{xp(Np)^2}{(\omega)^2 + i \cdot \omega \cdot ge} \right] \qquad \varepsilon o(\omega, Np) := \left[e1 - \frac{xp(Np)^2}{(\omega)^2 + i \cdot \omega \cdot go} \right]$$

$$Le(p) := \begin{cases} \frac{1}{3} & \text{if } p = 1 \\ \left[\frac{1}{1 - x(p)^2} \cdot \left(1 - \frac{x(p) \cdot \operatorname{asin}\left(\sqrt{1 - x(p)^2}\right)}{\sqrt{1 - x(p)^2}} \right) \right] & \text{otherwise} \end{cases} \qquad L0(p) := \frac{1 - Le(p)}{2}$$

$A0(p) := 1 - L0(p) \qquad Ae(p) := 1 - Le(p)$

$B0(p, f2, \omega, Np) := \varepsilon o(\omega, Np) - f2 \cdot \varepsilon o(\omega, Np) + f2 \cdot e2 - L0(p) \cdot e2 - L0(p) \cdot \varepsilon o(\omega, Np)$

$Be(p, f2, \omega, Np) := \varepsilon e(\omega, Np) - f2 \cdot \varepsilon e(\omega, Np) + f2 \cdot e2 - Le(p) \cdot e2 - Le(p) \cdot \varepsilon e(\omega, Np)$

$Ce(p, \omega, Np) := Le(p)\, \varepsilon e(\omega, Np) \cdot e2 \qquad C0(p, \omega, Np) := L0(p)\, \varepsilon o(\omega, Np) \cdot e2$

$$eff0(p, f2, \omega, Np) := \begin{cases} \frac{\varepsilon o(\omega, Np) \cdot e2}{e2 + \varepsilon o(\omega, Np) \cdot f2 - e2 \cdot f2} & \text{if } L0(p) = 1 \\ \frac{\frac{B0(p, f2, \omega, Np)}{2} - \frac{\sqrt{B0(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot A0(p) \cdot C0(p, \omega, Np)}}{2}}{A0(p)} & \text{if } \operatorname{Im}\left(B0(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot A0(p) \cdot C0(p, \omega, Np)\right) < 0 \\ \frac{\frac{B0(p, f2, \omega, Np)}{2} + \frac{\sqrt{B0(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot A0(p) \cdot C0(p, \omega, Np)}}{2}}{A0(p)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$effe(p, f2, \omega, Np) := \begin{cases} \frac{\varepsilon e(\omega, Np) \cdot e2}{e2 + \varepsilon e(\omega, Np) \cdot f2 - e2 \cdot f2} & \text{if } Le(p) = 1 \\ \frac{\frac{Be(p, f2, \omega, Np)}{2} - \frac{\sqrt{Be(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot Ae(p) \cdot Ce(p, \omega, Np)}}{2}}{Ae(p)} & \text{if } \operatorname{Im}\left(Be(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot Ae(p) \cdot Ce(p, \omega, Np)\right) < 0 \\ \frac{\frac{Be(p, f2, \omega, Np)}{2} + \frac{\sqrt{Be(p, f2, \omega, Np)^2 + 4 \cdot Ae(p) \cdot Ce(p, \omega, Np)}}{2}}{Ae(p)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

$n0(p, f2, \omega, Np) := \left(\sqrt{eff0(p, f2, \omega, Np)}\right) \qquad ne(p, f2, \omega, Np) := \left(\sqrt{effe(p, f2, \omega, Np)}\right)$

$$\alpha 0(p, f2, \omega, Np) := 4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(-\operatorname{Re}(eff0(p, f2, \omega, Np)) + \sqrt{\operatorname{Im}(eff0(p, f2, \omega, Np))^2 + \operatorname{Re}(eff0(p, f2, \omega, Np))^2} \right)}$$

$$\alpha e(p, f2, \omega, Np) := 4 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(-\mathrm{Re}(effe(p, f2, \omega, Np)) + \sqrt{\mathrm{Im}(effe(p, f2, \omega, Np))^2 + \mathrm{Re}(effe(p, f2, \omega, Np))^2}\right)}$$

$$\Delta n(p, f2, \omega, Np) := \mathrm{Re}(n0(p, f2, \omega, Np) - ne(p, f2, \omega, Np))$$

$$n := 1 \qquad L := 60 \times 10^{-4}$$

$$R0(p, f2, \omega, Np) := \left(\left|\frac{n - n0(p, f2, \omega, Np)}{n + n0(p, f2, \omega, Np)}\right|\right)^2 \qquad Ree(p, f2, \omega, Np) := \left(\left|\frac{n - ne(p, f2, \omega, Np)}{n + ne(p, f2, \omega, Np)}\right|\right)^2$$

$$Te(p, f2, \omega, Np) := e^{-\alpha e(p, f2, \omega, Np) \cdot L}(1 - Ree(p, f2, \omega, Np))$$

$$T0(p, f2, \omega, Np) := e^{-\alpha 0(p, f2, \omega, Np) \cdot L}(1 - R0(p, f2, \omega, Np))$$

$$\omega := 10, 11 .. 10000 \qquad f2 := 0.6 \qquad \varphi := 0 \qquad \alpha(p, f2, \omega) := \frac{R0\left(p, f2, \omega, 10^{19}\right) - R0(p, f2, \omega, 0)}{R0(p, f2, \omega, 0)}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Основные уравнения и разностная схема для численного решения уравнение диффузии методом Кранка Николсона

Уравнение диффузии представляет собой параболическое уравнение типа:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad (\text{A.1})$$

где D – коэффициент диффузии.

Рассмотрим в нашей модели постоянный коэффициент диффузии D:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (\text{A.2})$$

Данное уравнение может быть продифференцировано очевидным путем в рамках явной разностной схемы:

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D\left[\frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2}\right] \quad (\text{A.3})$$

Однако данное решение имеет проблемы со стабильностью. Этот фактор определяется коэффициентом усиления:

$$\xi = 1 - \frac{4D\Delta \mathrm{t}}{(\Delta x)^2}\sin^2\left(\frac{k\Delta x}{2}\right) \quad (\text{A.4})$$

Требование $|\xi| \leq 1$ приводит нас к критерию:

$$\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1 \quad (\text{A.5})$$

Физическая интерпретация ограничения (А.5) в том, что максимальная разрешенная величина шага во времени определяется временем пробега частицы ячейки шириной Δx.

Более обобщено время диффузии τ через область длиной λ имеет порядок:

$$\tau \sim \frac{\lambda^2}{D} \quad (\text{A.6})$$

Это приводит к тому, что число шагов деления времени ограничено числом ячеек по длине. Это приводит к затратам вычислительных мощностей для получения стабильного решения.

Эти ограничения можно снять если перейти от явных разностных схем к неявным. Однако неявная схема дает меньшую точность вычислений.

Рассмотрим уравнение отличающееся от (А.3):

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D\left[\frac{u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2}\right] \qquad (\text{А.}7)$$

Это та же схема за исключением того, что правая часть записана для времен n+1. Такая схема называется полностью неявной схемой. Для решения уравнения (А.7) нужно решить систему линейных уравнений для каждого шага времени и каждого значения x. Коэффициент усиления для такой схемы:

$$\xi = \frac{1}{1 + 4\alpha \sin^2\left(\frac{k\Delta x}{2}\right)} \qquad (\text{А.}8)$$

Явно $|\xi| < 1$ для любых Δt. Эта схема безусловно стабильна. Решения для больших значений Δt очевидно неточно, однако получено стабильное решение.

С другой стороны, есть способ объединить стабильность неявной схемы и точность явной просто взяв среднее арифметической двух методов:

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = \frac{D}{2}\left[\frac{\left(u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}\right) + \left(u_{j+1}^{n} - 2u_j^{n} + u_{j-1}^{n}\right)}{(\Delta x)^2}\right] \qquad (\text{А.}9)$$

Здесь левая и правая части уравнения центрированы по времени n+1/2, что доказывает точность во времени во втором порядке. Коэффициент усиления:

$$\xi = \frac{1 - 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\Delta x}{2}\right)}{1 + 2\alpha \sin^2\left(\frac{k\Delta x}{2}\right)} \qquad (\text{А.}10)$$

Это показывает, что метод стабилен для любых значений Δt. Это смешанная разностная схема называется схемой Кранка-Николсона объединяет в себе точность явной схемы и стабильность неявной.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Исходный код численного решения одномерного диффузионного уравнения

```
import numpy as np
import scipy.sparse as sps
import time
from scipy.sparse.linalg import spsolve
q = 1.6e-19
k = 1.38e-23


def poisson(parameters, N_p, N_n, dxv):
    stepX = parameters['stepX']
    L = parameters['L']
    dx2 = L/stepX
    E = np.zeros(2*stepX)
    Na = (parameters['dE']-parameters['V'])/L*10*8.85e-10/dx2/q/1
    odd = (N_n-N_p)*dxv
    E[0] -= q*np.sum(odd)/10/8.85e-10/2
    F = np.array(0, dtype='float64')
    F += E[0]
    odd[stepX] += Na
    for f, e, o, dx in np.nditer([F, E, odd, dxv], flags=['reduce_ok'],  # 'externa
l_loop'],
                                 op_flags=[['readwrite'], ['readwrite'], ['readonly
'], ['readonly']]):
        f[...] += q * o * dx / 10 / 8.85e-10 / 1
        e[...] = f
    return E


def state(parameters, E, D, DSi):
    """ Матрица состояния """
    Time = parameters['Time']
    stepX = parameters['stepX']
    stepT = len(Time)
    T = (Time[-1] - Time[0])
    L = parameters['L']
    LSi = parameters['LSi']
    S1 = parameters['S1']
    S2 = parameters['S2']
    S3 = parameters['S3']
    dx1 = LSi/stepX
    dx2 = L/stepX
    dt = T/stepT
    Dv = np.zeros(2*stepX)
    beta = np.zeros(2*stepX)
    gamma = np.zeros(2*stepX)
```

```
dx = np.zeros(2*stepX)
dx[0:stepX] = dx1
dx[stepX:2*stepX] = dx2
Dv[0:stepX] = DSi
Dv[stepX:2*stepX] = D
mu = Dv / k / 300 * q
beta = mu * E * dt / 2 / dx
gamma = Dv * dt / dx / dx / 2

A = sps.lil_matrix((2*stepX, 2*stepX))
B = sps.lil_matrix((2*stepX, 2*stepX))
for i in range(0, 2 * stepX):
    if i == stepX - 1 or i == stepX:
        S = S2
    else:
        S = 0
    if i == 0:
        j = 0
        a1 = 1 - beta[i] + gamma[i] + S1*dt/2/dx1
        a2 = - gamma[i]
        a3 = 0
        b1 = 1 + beta[i] - gamma[i] - S1*dt/2/dx1
        b2 = gamma[i]
        b3 = 0
    elif i == 2*stepX-1:
        j = 2*stepX-3
        a1 = 0
        a2 = - gamma[i]
        a3 = 1 + beta[i] + gamma[i] + S3*dt/2/dx2
        b1 = 0
        b2 = + gamma[i]
        b3 = 1 - beta[i] - gamma[i] - S3 * dt / 2 / dx2
    else:
        a1 = - gamma[i]
        a2 = 1 + beta[i] + gamma[i] + gamma[i+1] + S*dt/2/dx[i]
        a3 = - beta[i+1] - gamma[i+1]
        b1 = gamma[i]
        b2 = 1 - beta[i] - gamma[i] - gamma[i+1] - S*dt/2/dx[i]
        b3 = beta[i + 1] + gamma[i+1]
        j = i-1

    A[i, j] = a1
    A[i, j+1] = a2
    A[i, j+2] = a3

    B[i, j] = b1
    B[i, j+1] = b2
    B[i, j+2] = b3
```

```
    A = A.tocsr()
    B = B.tocsr()
    return A, B


def diffusion(parameters):
    """ calculates carrier density and PL intensity """
    Time = parameters['Time']
    stepX = parameters['stepX']
    stepT = len(Time)
    T = (Time[-1] - Time[0])
    L = parameters['L']
    LSi = parameters['LSi']
    alpha = parameters['alpha']
    Dn = parameters['Dn']
    Dp = parameters['Dp']
    shift = parameters['shift']
    FWHM = parameters['FWHM']
    dx = L/stepX
    dx1 = LSi/stepX
    dx2 = L/stepX
    dxv = np.zeros(2*stepX)
    dxv[0:stepX] = dx1
    dxv[stepX:2*stepX] = dx2
    dt = T/stepT
    Ef = np.zeros((2*stepX, stepT))
    Total = np.zeros(stepT)
    N1_n = np.zeros(2*stepX)
    Carrier_n = np.zeros((2*stepX, stepT))

    N1_p = np.zeros(2*stepX,)
    Carrier_p = np.zeros((2*stepX, stepT))
    tb = np.zeros(2*stepX)
    tb[0:stepX] = parameters['tSi']
    tb[stepX:2*stepX] = parameters['tb']
    Dvp = np.zeros(2*stepX)
    Dvp[0:stepX] = parameters['DSip']
    Dvp[stepX:2*stepX] = Dp

    Dvn = np.zeros(2*stepX)
    Dvn[0:stepX] = parameters['DSin']
    Dvn[stepX:2*stepX] = Dn
    start = time.time()
    mu_n = Dvn / k / 300 * q
    mu_p = Dvp / k / 300 * q

    for i in range(0, stepT):
        E = poisson(parameters, N1_p, N1_n, dxv)
        A_n, B_n = state(parameters, -E, Dn, parameters['DSin'])
```

```
    A_p, B_p = state(parameters, E, Dp, parameters['DSip'])
    Y_n = B_n@N1_n
    Y_p = B_p@N1_p
    X = np.linspace(0, 2*stepX-1, 2*stepX)
    G = 1e+15*np.exp(-np.log(2) * (2 * (i * dt - shift) / FWHM) ** 2 -
                     alpha * (2*L - X * dx))
    G[0:stepX] = 0
    Y_n += (-N1_n/tb+G)*dt
    Y_p += (-N1_p/tb+G)*dt

    N2_n = spsolve(A_n, Y_n, permc_spec='NATURAL',
                   use_umfpack=False)  # solves A@N2=Y
    N2_p = spsolve(A_p, Y_p, permc_spec='NATURAL',
                   use_umfpack=False)

    Carrier_n[:, i] = N2_n.copy()
    Carrier_p[:, i] = N2_p.copy()
    Ef[:, i] = E.copy()
    N1_n = N2_n.copy()
    N1_p = N2_p.copy()

    Cndctv = q*(N1_n*mu_n + N1_p*mu_p)
    Cndctv[0:stepX] += 1
    Cndctv[stepX:2*stepX] += 1e-3
    Cnd = (L+LSi)/np.sum(dxv/Cndctv)
    Na = (parameters['dE']-parameters['V'])/L*10*8.85e-10/dx/q/1
    E[stepX:2*stepX] -= q * Na * dx / 10 / 8.85e-10 / 1
    Total[i] = -Cnd*np.sum(E*dxv)/(L+LSi)
end = time.time()
print('speed = ' + '{:.3f}'.format(end-start), end='')
Intens = np.zeros(stepT)
for i in range(0, stepT):
    Intens[i] = 0
    for x in range(stepX, 2*stepX):
        Intens[i] += np.sqrt(np.abs(Carrier_n[x, i] * Carrier_p[x, i]))
Intens /= np.amax(Intens)
return Carrier_p, Carrier_n, Total, Intens
```