

Tunnetoituminen perovskiittiaurinkokennoissa

Kone- ja materiaalitekniikan laitos

Kandidaatintutkielma

Aada Kankaanpää

2.6.2026

Turku

Kandidaatintutkielma

Tutkinto-ohjelma, oppiaine: Materiaalitekniikka

Tekijä(t): Aada Kankaanpää

Otsikko: Tunneloituminen perovskiittiaurinkokennoissa

Ohjaaja: Aleksi Kamppinen

Sivumäärä: 20 sivua

Päivämäärä: 2.6.2026

Fossiilisten energianlähteiden rajallisuuden ja energian kasvavan kysynnän vuoksi kehitetään kestävämpiä ratkaisuja. Perovskiittikennot ovat osoittautuneet lupaaviksi energianlähteiksi niiden korkean hyötysuhteen ja edullisten valmistustekniikoiden ansiosta. Kennojen kaupallistamista rajoittaa toistaiseksi niiden lyhyt käyttöikä.

Kvanttimekaaninen tunneloituminen on ilmiö, jonka ansiosta varauksenkuljettajat siirtyvät tehokkaasti. Tunneloituminen voi joko edistää tai heikentää perovskiittikennojen suorituskkyä. Tutkielmassa käsitellään elektronien ja aukkojen yhdistymiseksi kutsuttua rekombinaatio ja pohditaan sen vaikutuksia kennojen tehokkuuteen ja käyttöikään.

Tässä tutkielmassa käydään läpi perovskiittien perusominaisuudet ja kvanttimekaanisen tunneloitumisen hyödyntäminen kennojen varauksenkuljetuksessa. Tunneloitumisen vaikutusten optimointi ja ilmiön parempi ymmärtäminen tukevat kennojen rakenteiden suunnittelua.

Avainsanat: perovskiitti, tunneloituminen

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Aurinkokennojen kehitys	5
2.1	Erilaiset aurinkokennot	5
2.2	Perovskiittiaurinkokennojen rakenne	6
2.3	Perovskiittiaurinkokennojen ominaisuudet	8
3	Kvanttimekaaninen tunnelloituminen	11
3.1	Tunnelloituminen yleisesti	11
3.2	Aaltofunktio	11
4	Miten tunnelloituminen ilmenee perovskiittikennoissa?	12
4.1	Tunnelloituminen rajapinnoilla ja ohuissa kerroksissa	12
4.2	Tunnelloitumisen vaikutukset	13
5	Tunnelloitumisen matemaattinen mallintaminen	15
5.1	Potentiaalivallin kuvaus	15
5.2	Tunnelloitumistodennäköisyys	15
5.3	WKB-approksimaatio	16
5.4	Matemaattisten mallien rajoitukset	17
6	Tunnelloitumisen merkitys perovskiittikiteisten aurinkokennojen tulevaisuudessa	18
	Lähteet	19

1 Johdanto

Tehokkaan energian tuotannon merkitys korostuu jatkuvan väestön kasvun vuoksi. Fossiilisten energiamuotojen sijaan kehitetään uusiutuvia energialähteitä, jotka eivät kuormita ympäristöä tai lisää hiilidioksidipäästöjä. Aurinkoenergia on välttämätön uusiutuva energianlähde sen määrän, puhtauden ja ehtymättömyyden vuoksi. [1], [2] Perovskiittiaurinkokennot (PSC, engl. Perovskite solar cell) ovat lupaavia uusiutuvia energialähteitä niiden korkean hyötysuhteen ja alhaisten valmistuskustannusten ansiosta. [1], [2], [3]

Perovskiittiaurinkokennot koostuvat useista materiaalikerroksista, joiden välillä esiintyy erilaisia energiatasoja. Kenno koostuu valoa absorboivasta perovskiittikerroksesta sekä elektronin- ja aukonkuljetuskerroksista, jotka ohjaavat elektroneja. Kerrosten välillä voi tapahtua potentiaalivallin kaltaisia rakenteita, joissa varauksenkuljettajan kulku hidastuu tai estyy. [2]

Materiaalien rajapinnoilla esiintyvät potentiaaliesteet voidaan joissain tapauksissa läpäistä kvanttimekaanisen tunneloitumisen avulla, mikä edistää varauksenkuljettajien siirtymistä kerrosten läpi. [4] Klassisen fysiikan mukaan hiukkanen ei voi ylittää potentiaalivallia, jos sen energia on pienempi kuin vallin korkeus. Kvanttimekaniikan mukaan on olemassa todennäköisyys, jonka mukaan hiukkanen voi läpäistä vallin paikka-avaruudessa, vaikka sen energia ei riittäisi sen ylittämiseen. Ilmiö perustuu hiukkasen aaltoluonteeseen ja siihen, että sen paikka voidaan määrittää todennäköisyysjakauman perusteella. [5]

Tutkielman tarkoituksena on ymmärtää, millaisissa olosuhteissa tunneloituminen on hyödyllistä ja milloin sen vaikutukset ovat haitallisia kennon toiminnalle. Tavoitteena on arvioida, millaisten materiaalivalintojen ja rakenteiden avulla tunneloitumista voidaan hyödyntää kaikkein tehokkaimmin perovskiittiaurinkokennojen kehityksessä.

2 Aurinkokennojen kehitys

2.1 Erilaiset aurinkokennot

Aurinkokennot voidaan jakaa kolmeen sukupolveen niiden rakenteen ja toimintaperiaatteen perusteella. [1], [2] Ensimmäisen sukupolven aurinkokennoihin kuuluvat perinteiset piikiekkopohjaiset aurinkokennot (engl. wafer-based solar cells). Kennot tuottavat yhtä paljon energiaa pienemmällä pinta-alalla kuin muiden sukupolvien aurinkokennot. Niiden etuina ovat jopa 25 vuoden käyttöikä sekä vähäinen materiaalihävikki valmistusprosesseissa. Ensimmäisen sukupolven aurinkokennojen haittoja ovat niiden korkeat valmistuskustannukset sekä hyötysuhteen heikkeneminen korkeissa lämpötiloissa. [1] Hyötysuhde kertoo, kuinka suuren osan auringon säteilystä aurinkokenno muuttaa sähköenergiaksi.

Toisen sukupolven aurinkokennoihin kuuluvat ohutkalvoiset aurinkokennot. Niiden etuina ovat kevyet rakenteet, joustavuus sekä alhaiset valmistuskustannukset. Ohutkalvoisten aurinkokennojen hyötysuhde on alhaisempi kuin piikiekkopohjaisilla kennoilla, minkä lisäksi niiden käyttöikä on lyhyempi. [1], [2], [6]

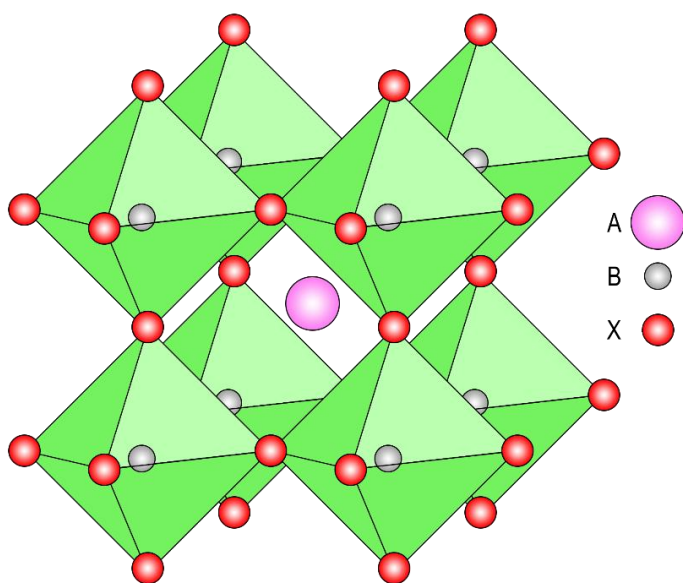
Kolmannen sukupolven aurinkokennoihin kuuluvat muun muassa orgaaniset kennot sekä perovskiittikennot. [1], [2], [6] Kennojen etuina ovat hyvä suorituskyky erilaisissa valaistus- ja lämpötilaolosuhteissa sekä yksinkertainen valmistusprosessi, jonka ansiosta niitä voidaan valmistaa piikiekkopohjaisiin kennoihin verrattuna matalammissa lämpötiloissa. [1]

Fossiilisten polttoaineiden käytön vähentämiseksi aurinkokennoteknologioita kehitetään jatkuvasti. Aurinkokennojen valmistuskustannuksia alennetaan, jotta niiden tuotanto ja käyttöönotto olisivat taloudellisesti kannattavampia. Edulliset valmistusmenetelmät helpottavat uusien rakenteiden ja materiaalien tutkimusta, mikä voi johtaa paremman hyötysuhteen saavuttamiseen. [1] Ensimmäisen ja toisen sukupolven aurinkokennojen haasteita ovat korkeat valmistuskustannukset, valmistusprosessien monimutkaisuus sekä osittain alhainen hyötysuhde. [2]

Perovskiittikennojen kaupallinen hyödyntäminen edellyttää korkeaa energiantuotantokykyä, riittävän suurta hyötysuhdetta sekä pidempää käyttöikää. [1], [2], [6], [7] Perovskiittiaurinkokennot voivat saavuttaa jopa yli 25 % hyötysuhteen, minkä vuoksi niitä pidetään lupaavana vaihtoehtona tulevaisuuden aurinkokennoteknologiassa. Perovskiittikennoissa käyteyt lyijyhalidit ovat myrkyllisiä, minkä vuoksi ne aiheuttavat ympäristö- ja terveysriskejä. Teknologian pitkäaikainen kestävyys ja materiaalivalinnat ovat edelleen merkittäviä haasteita. [1], [2] Tutkimustyötä jatketaan materiaalien ominaisuuksien parantamiseksi ja heikkouksien vähentämiseksi. [1]

2.2 Perovskiittiaurinkokennojen rakenne

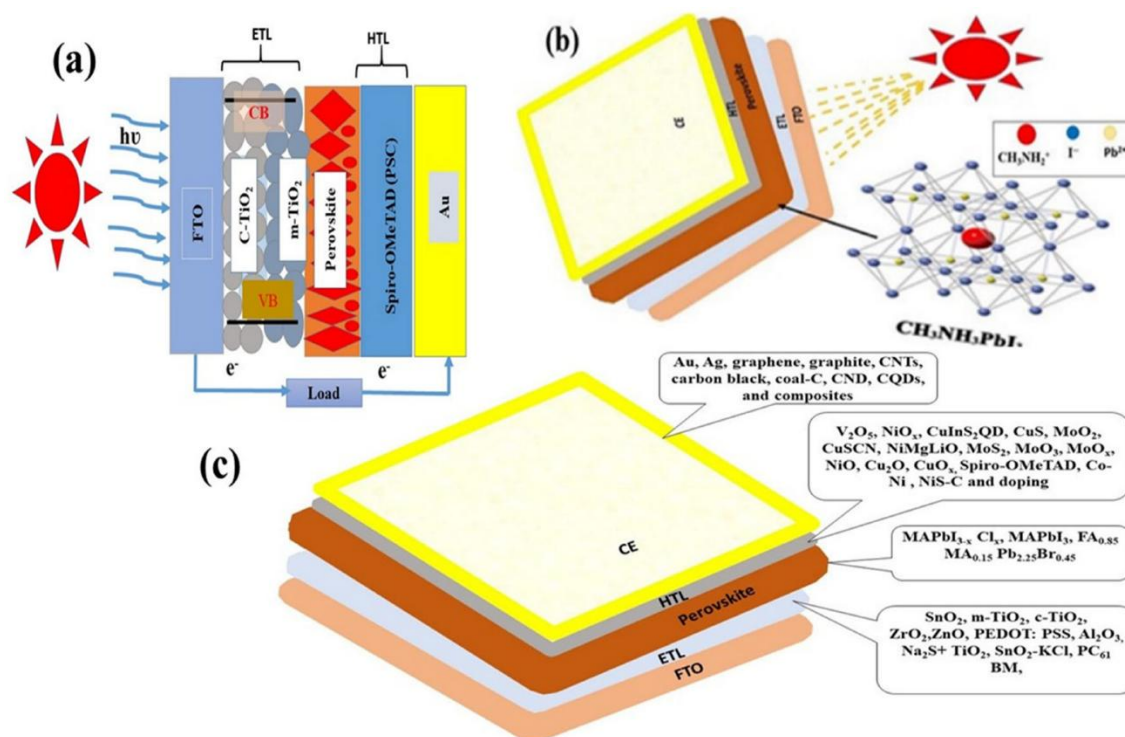
Ensimmäinen perovskiittirakenne on nimetty venäläisen mineralogin L.A. Perovskin mukaan. [1], [8] Perovskiitti on yhdisteryhmä, joka jakaa samanlaisen kemiallisen rakenteen. Rakenne on muotoa ABX_3 (Kuva 1). A ja B ovat erisuuruisia kationeja, ja X on anioni. Suurempi A-kationi (esimerkiksi MA^+ , FA^+ , Cs^+) sijaitsee kuboktaedrisessa hilarakenteessa, jota ympäröi kaksitoista X-anionia. Pienempi B-kationi (esimerkiksi Pb^{2+} tai Sn^{2+}) sijaitsee oktaedrisessa hilarakenteessa, jota ympäröi kuusi X-anionia. [1], [2], [3], [5], [6], [7], [8] Rakenne mahdollistaa tehokkaan valon absorption ja varauksen kuljetuksen. [9]



Kuva 1. Perovskiitin kiderakenne ABX_3 . Kuva: Aada Kankaanpää

Perovskiittikennon perusrakenne koostuu ohuista kerroksista (Kuva 2). Kennon toiminta perustuu sen valon absorptiokykyyn. Keskeinen osa on absorboiva perovskiittikerros (esimerkiksi $CH_3NH_3PbX_3$), joka sijoittuu elektroneja siirtävän kerroksen (engl. electron transport layer, ETL) ja aukkoja siirtävän kerroksen (engl. hole transport layer, HTL) väliin. Kun kennoon kohdistuu valoa, perovskiittikerros absorboi fotoneja, jolloin syntyy elektroni ja aukko. Elektronit virittyvät korkeammalle energiatasolle ja siirtyvät elektroninkuljetuskerrokseen ja aukot siirtyvät aukonkuljetuskerrokseen. Varauksenkuljettajat erottuvat, ja muodostuu jännite, joka voi ajaa sähkövirtaa. Prosessin lopputuloksena ulkoisessa piirissä syntyy sähköenergiaa. Kerrosten rajapinnat vaikuttavat kennon varauksensiirron tehokkuuteen ja rekombinaatioon eli elektronien ja aukkojen yhdistymiseen ilman sähkövirtaa. [7]

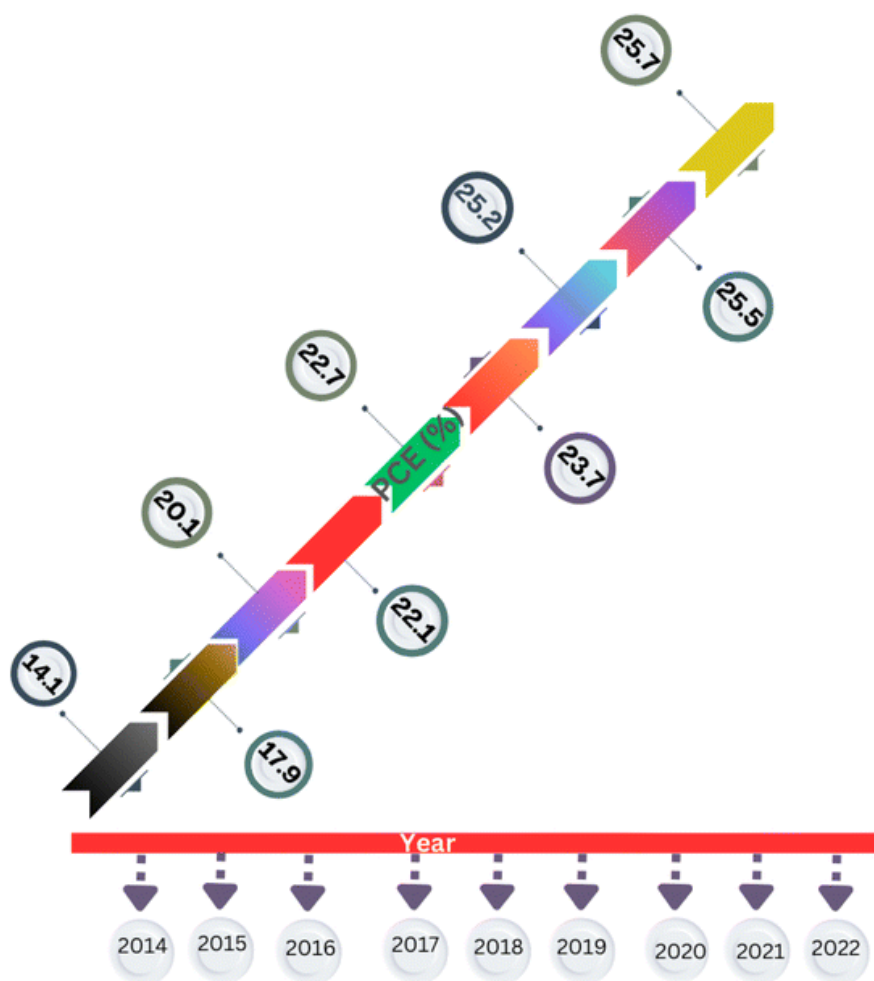
Kennojen hyötysuhdetta voidaan parantaa yhdistämällä perovskiittimateriaaleja muiden puolijohdemateriaalien kanssa. Nämä kennot ovat tandemaurinkokennoja, joissa eri materiaalit hyödyntävät valon eri aallonpituuksia. [2], [10] Perovskiitti kerää osan valosta, ja sen alle jäävä kerros hyödyntää sellaiset aallonpituudet, joita perovskiitti ei absorboi tehokkaasti. Kerroksellinen rakenne nostaa aurinkokennon kokonaistehokkuutta. Jotta virittyneet elektronit saadaan kerättyä ja ohjattua hyödylliseksi sähkövirraksi, perovskiitin lisäksi tarvitaan muita materiaaleja, jotka ohjaavat elektronien liikettä. Näiden rakenteiden avulla varmistetaan, että sähkövirta kulkee yhteen suuntaan. [10]



Kuva 2. Perovskiittiaurinkokennon toiminta. (a) Kennon rakenneosat kuormaan kytkettynä, (b) Perovskiitin tyypillinen kiderakenne ja perovskiitin sijainti kennon rakenteessa, (c) Perovskiittikennon rakenneosat ja esimerkkejä niiden mahdollisista materiaaliveitsoista. Muokattu tekijöiltä Bist et al. [1]. Tekijänoikeus 2023 Bist, julkaisija Nanomaterials.

2.3 Perovskiittiaurinkokennojen ominaisuudet

Perovskiittiaurinkokennojen energia-aukkojen (engl. band gap) säädettävyyden parantaa niiden hyötysuhdetta, sillä optimoidut rakenteet mahdollistavat auringon sähkömagneettista säteilyn tehokkaamman absorboinnin spektrin eri osa-alueilta. [1] Energiavälien hienosäädön ansiosta perovskiittikiteiset aurinkokennot soveltuvat erilaisiin käyttöolosuhteisiin. Aurinkokennojen tehokkuus heikkenee tyypillisesti korkeiden lämpötilojen vuoksi, mutta uusien materiaalityökalujen avulla lämpötilan haittavaikutuksia voidaan lieventää. [3], [11] Perovskiittimateriaaleja voidaan yhdistää sekä ensimmäisen että toisen sukupolven aurinkokennomateriaalien kanssa, minkä ansiosta tehokkuus parantuu. [1] Viime vuosikymmenen aikana perovskiittikennojen hyötysuhde on kehittynyt nopeasti (Kuva 3). Vuonna 2009 perovskiittikennojen hyötysuhde oli 3,8 %. [9] Kehityskäyrän perusteella perovskiittikennojen hyötysuhde on kasvanut entisestään vuoden 2014 14,1 % yli 25 % vuoden 2021 jälkeen. [2]



Kuva 3. Perovskiittiaurinkokennojen hyötysuhteen kehitys. Muokattu tekijöiltä Noman et al. [2].
Tekijänoikeus 2024 Noman, julkaisija RSC Advances.

Hyvän absorptiokyvyn lisäksi perovskiittimateriaalien etuna ovat niiden ohuet rakenteet, mikä helpottaa kennojen asentamista erilaisille pinnoille kuten rakennusten julkisivuihin tai ikkunoihin. [2] Tämä laajentaa aurinkoenergian hyödyntämismahdollisuuksia merkittävästi. Monikäyttöisyyden ansiosta perovskiittimateriaalien tutkiminen on kehittynyt viimeisen kymmenen vuoden aikana erittäin paljon, koska niillä on potentiaalia mullistaa uusiutuvan energian tuotanto. [1], [2]

Perovskiittikennojen valmistusprosessi on huomattavasti yksinkertaisempi verrattuna perinteisiin piikennoihin. Ne voidaan valmistaa matalammissa lämpötiloissa ja usein liuosprosesseilla. Tämä voi tulevaisuudessa pienentää tuotantokustannuksia ja energiankulutusta merkittävästi, mikä tekee aurinkoenergiasta entistä kilpailukykyisemmän energiamuodon. Valmistusmenetelmien yksinkertaisuus edistää kennojen tuotantoa. [1]

Perovskiittikennot ovat herkkiä kosteudelle, hapelle ja lämpötilan vaihteluille, mikä heikentää niiden suorituskykyä ajan kuluessa. Toimivien ratkaisujen edellytyksenä ovat uudenlaiset suojakerrokset ja materiaalikoostumukset, jotta kennojen kestävyys olisi parempi. [2], [9] Kapselointitekniikoilla voidaan estää ympäristötekijöiden pääsy aktiiviseen materiaaliin ja pidentää käyttöikää. [1]

3 Kvanttimekaaninen tunneloituminen

3.1 Tunneloituminen yleisesti

Klassisen fysiikan mukaan hiukkanen voi ylittää potentiaalivallin vain, jos sen energia on vähintään vallin korkeuden suuruinen. Kvanttimekaaninen hiukkanen ei ole pistemäinen kappale. Sitä kuvataan aaltofunktion avulla, minkä vuoksi sillä on äärellinen todennäköisyys läpäistä potentiaalivalli, vaikka sen energia olisi vallin korkeutta pienempi. Ilmiötä kutsutaan kvanttimekaaniseksi tunneloitumiseksi. [5]

Varauksenkuljettajat käyttäytyvät kvanttimekaanisen tunneloitumisen aikana samanaikaisesti sekä hiukkasina että aaltolina. Aaltoluonne ei rajoitu yhteen pisteeseen, vaan se voi ulottua potentiaalivallin alueelle ja jatkua sen toiselle puolelle. Hiukkasen käyttäytyminen määräytyy todennäköisyysjakaumien ja kvanttitilojen kautta. Varauksenkuljettajan havaitsemiselle vallin toisella puolella on olemassa nollaa suurempi todennäköisyys. [5] Varauksenkuljettajat liikkuvat perovskiittiaurinkokennoissa nanometriluokan rakenteissa ja ne kohtaavat potentiaalivallin kaltaisia esteitä rajapinnoissa. Perovskiittikennnoissa tapahtuvaa tunneloitumista tutkitaan soveltamalla WKB-approksimaatiota (Wentzel–Kramers–Brillouin). Menetelmän avulla voidaan arvioida tunneloitumisen todennäköisyyksiä ja virtoja rajapinnoilla. [4]

3.2 Aaltofunktio

Aaltofunktio kuvaa hiukkasen tilaa. Se ei määritä hiukkasen tarkkaa sijaintia, vaan kuvaa todennäköisyyttä, jolla hiukkanen esiintyy tietyssä paikassa tietyssä ajanhetkenä. [5]

Potentiaalivallin kohdalla aaltofunktion amplitudi ei muutu välittömästi nolaksi, vaan se vaimenee eksponentiaalisesti vallin sisällä. Aaltofunktion ulottuessa vallin toiselle puolelle hiukkasella on äärellinen todennäköisyys läpäistä valli eli tunneloitua. Tunneloitumisen todennäköisyys riippuu potentiaalivallin korkeudesta ja leveydestä sekä hiukkasen energiasta. [5]

4 Miten tunneloituminen ilmenee perovskiittikennnoissa?

4.1 Tunneloituminen rajapinnoilla ja ohuissa kerroksissa

Tunneloitumista esiintyy perovskiittiaurinkokennojen rajapinnoilla, joissa varauksenkuljettajat kohtaavat energiatasojen ja passivointikerrosten muodostamia potentiaalivalleja. Heterorajapinnoilla varauksensiirto voi tapahtua osittain tunneloitumisen kautta, mikä mahdollistaa varauksenkuljettajan rajapinnan läpäisemisen. [4], [12]

Ilmiö korostuu nanometriluokan rakenteissa, joissa kerrosten paksuudet ovat nanometriluokkaa. Elektronit ja aukot voivat siirtyä rajapinnasta toiseen tällaisissa ohuissa rakenteissa. Tunneloitumisen todennäköisyys riippuu esteen leveydestä sekä materiaalien ominaisuuksista. Pienetkin rakenteelliset muutokset voivat vaikuttaa kennon sähköisiin ominaisuuksiin. [5]

Rajapintojen suunnittelulla voidaan vaikuttaa tunneloitumisen todennäköisyyteen ja kennon suorituskykyyn. Ohuet passivointikerrokset, molekyylipohjaiset välikerrokset, sekä 2D-perovskiittirakenteet voivat joko edistää tai estää tunneloitumista. Ne voivat samanaikaisesti vähentää varauksenkuljettajien rekombinaatiota ja parantaa varauksen erottelua. [13]

Perovskiittikennnoissa havaittava hystereettinen käyttäytyminen ilmenee erityisesti virta-jännite ($J-V$) -mittauksissa, joissa mitattu hyötysuhde riippuu mittaussuunnasta ja mittaolosuhteista. Ilmiö liittyy varauksenkuljettajien kertymiseen sekä ioniliikkeeseen perovskiittimateriaalissa. Hystereettistä käyttäytymistä voidaan havaita tunneloitumiseen liittyvissä tutkimuksissa. Nanorakenteiset rajapinnat, kuten nanopyramidirakenteet, vaikuttavat varauksenkuljetuksen paikallisiin ominaisuuksiin. Näissä rakenteissa varauksenkuljettajien epätasainen jakautuminen ja rajapintojen varaukertymät vaikuttavat tunneloitumiseen. [12]

4.2 Tunneloitumisen vaikutukset

Tunneloituminen vaikuttaa perovskiittiaurinkokennojen suorituskykyyn sekä parantamalla että heikentämällä varauksenkuljetusta. [12] Varauksensiirto voi tapahtua rajapintojen läpi, vaikka energiatason epäsuhta tai ohuet kerrokset estäisivät varauksenkuljetuksen klassisen fysiikan mukaan. [5] Nanometriluokassa passivointi- ja välikerrokset toimivat tunneloivina kanavina, joiden kautta elektronit siirtyvät nopeasti ilman merkittävää energiahäviötä. Tarkkaan suunnitellut materiaalikerrokset vähentävät rajapinnoissa tapahtuvaa rekombinaatiota erottamalla varauksenkuljettajat toisistaan samalla kun halutut varauksenkuljettajat liikkuvat. [13]

Tunneloitumista voidaan tutkia kokeellisesti esimerkiksi J-V -karakterisoinnin avulla sekä mittaamalla elektronisuihkun aiheuttamaa virtaa, joiden avulla voidaan erottaa rajapintojen ja ohuiden kerrosten vaikutuksia varauksenkuljetukseen. Se voi lisätä häviömekanismeja ja heikentää kennon suorituskykyä. Virhetilojen, epäpuhtauksien tai huonosti optimoitujen rajapintojen yhteydessä tunneloituminen aiheuttaa rekombinaatiota, jossa elektroni ja aukko yhdistyvät ilman, että syntyy sähkövirtaa. Avoimen piirin jännite alenee ja teho heikkenee. Liian ohuet tai epäyhtenäiset kerrokset päästävät lävitseen hallitsematonta vuotovirtaa, minkä vuoksi varausten välinen erotuskyky heikkenee. [12]

Jan et al. tutkivat formadiinumpohjaista perovskiittia. Tutkimuksessa elektronin- ja aukonsiirtokerrokset doupattiin Cs^+ - ja Br^- -ioneilla. Cs^+ -seostuksen havaittiin parantavan rakenteen vakautta, kun Br^- -seostuksen havaittiin muokkaavan puolijohteen energiavyörakennetta ja vähentävän kidevirheistä aiheutuvaa sirontaa. Potentiaaliesteiden kaventumisen havaittiin tehostavan varauksenkuljetusta ja tunneloimiskerroksen suojaavan laitetta kosteudelta. [4]

Kim et al. havaitsivat tunneloitumisilmiön $MaPbI_3$ -pohjaisessa perovskiittikennossa, jonka rakenne koostui TiO_2 -pohjaisesta elektroninsiirtokerroksesta ja *Spiro* – *OMETAD*-pohjaisesta aukonsiirtokerroksesta. Tunneloitumisen syntymistä tarkasteltiin vertaamalla karkeaa ja tasaista $MaPbI_3$ ja TiO_2 välistä rajapintaa. Tunneloitumisen seurauksena syntynyt jännitehuippu oli havaittavissa ainoastaan karkealla rajapinnalla,

jossa havaittiin nanopyramidimaisia rakenteita. Varauksenkuljettajien kerääntyminen keskittyi rakenteiden huippukohtiin. [12]

Maity et al. tutkivat tunneloitumista $CsPbBr_3$ monikvanttikaivorakenteissa (engl. multiple quantum wells, MQWs). Kenno koostui kolmesta $CsPbBr_3$ kvanttikaivosta, jotka erotettiin toisistaan 2,9-dimetyyli-4,7-difenyyl-1,10-fenantroliini (BCP) -eristekerroksilla. Kvanttikaivojen rajapinnat olivat TiO_2 sekä *Spiro – OMETAD*.

Tunneloitumista pystyttiin kontrolloimaan hallitusti muuttamalla eristekerroksen paksuutta viidestä nanometristä kahteenkymmeneen nanometriin.

Varauksenkuljettajien erottumista tutkittiin vakiotilan fotoluminesenssin (engl. steady-state photoluminescence, PL) ja aikaerotteisen fotoluminesenssin (engl. time-resolved photoluminescence, TRPL) avulla. Ohuemmilla estekerroksilla havaittiin voimakkaampi fotoluminesenssin sammuminen ja nopeampi varauksenkuljettajien siirtyminen.

Paksummat estekerrokset heikensivät varauksen siirtymisen kvanttikaivojen välillä.

Tunneloitumisen tehokkuus heikkeni, mikä näkyi virran ja laitteen suorituskyvyn heikkenemisenä. [14]

5 Tunneloitumisen matemaattinen mallintaminen

5.1 Potentiaalivallin kuvaus

Potentiaalivalli on materiaalirakenne, joka klassisen fysiikan mukaan estää varauksenkuljettajan etenemisen, mikäli hiukkasen energia on pienempi kuin vallin korkeus. Yksinkertaisessa yksiulotteisessa mallissa potentiaalivalli voidaan kuvata suorakulmaisena esteenä, jossa potentiaalienergia muuttuu asteittain. [5]

Perovskittiaurinkokennossa potentiaalivalleja ovat eri materiaalirakenteet.

Tunneloitumisen mallintaminen monimutkaisissa rakenteissa on erittäin tarpeellista, kun tutkitaan elektronien ja aukkojen siirtymistä materiaalikerrosten rajapinnoilla.

Ilmiön analysoinnissa ja tutkimusmenetelmissä käytetään ajasta riippumatonta Schrödingerin yhtälöä tai siihen perustuvia sovelluksia. Hiukkasen käyttäytymistä potentiaalivallissa voidaan kuvata kaavalla (1) eli ajasta riippumattomalla Schrödingerin yhtälöllä

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V\psi(x) = E\psi(x), \quad (1)$$

missä $\hbar$ on Planckin vakio, $\psi(x)$ on hiukkasen aaltofunktio, $V(x)$ on potentiaalienergia, E on hiukkasen kokonaisenergia ja m on hiukkasen massa.

Hiukkasen ja potentiaalivallin välinen suhde vaikuttaa ratkaisevasti tapahtuuko tunneloitumista. Jos hiukkasen energia E on suurempi kuin vallin korkeus V_0 , hiukkanen voi ylittää potentiaalivallin klassisen fysiikan tapaan ilman tunneloitumista. Jos $E < V_0$, hiukkasen tulisi heijastua takaisin. Kvanttimekaniikan mukaan aaltofunktio jatkuu potentiaalivallin sisällä eksponentiaalisesti vaimentuen, jolloin osa aaltofunktiosta voi ilmestyä potentiaalivallin toiselle puolelle. [5]

5.2 Tunneloitumistodennäköisyys

Tunneloituminen perustuu todennäköisyyksiin. Vaikka hiukkasen energia olisi pienempi kuin potentiaalivallin korkeus, hiukkasella on silti äärellinen mahdollisuus läpäistä este. Tunneloitumistodennäköisyys riippuu potentiaalivallin leveydestä ja korkeudesta.

Perovskittiaurinkokennoissa elektronien ja aukkojen on pystyttävä siirtymään

tehokkaasti eri materiaalikerrosten rajapinnoilla. Yksinkertaisessa suorakulmaisessa potentiaalivallissa tunneloitumistodennäköisyys voidaan approksimoida kaavalla (2)

$$T \approx e^{-2\kappa a}, \quad (2)$$

missä a on potentiaalivallin leveys ja κ hiukkasen energiasta ja vallin korkeudesta riippuva parametri. [4], [5] Parametri voidaan esittää kaavalla (3)

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{h}, \quad (3)$$

missä V_0 on potentiaalivallin korkeus, m on hiukkasen massa, E hiukkasen energia ja h Planckin vakio. [4], [5]

Yhtälöistä huomataan, että tunneloitumistodennäköisyys pienenee eksponentiaalisesti potentiaalivallin leveyden kasvaessa. Potentiaalivallin ollessa hyvin ohut aaltofunktio ei ehdi vaimentua merkittävästi vallin sisällä, jolloin todennäköisyys hiukkasen tunneloitumiselle vallin läpi kasvaa. [5]

5.3 WKB-approksimaatio

Perovskiittikennon tunneloitumisen tutkimisessa käytetään WKB-approksimaatiota, jonka ratkaisut ilmentävät aaltofunktion käyttäytymistä muuttuvassa potentiaalissa. Tunneloitumistodennäköisyyttä P_t voidaan ilmentää käyttämällä kaavan (4) WKB-approksimaatiota

$$P_t(E) = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{h^2} (U(x) - E)} dx\right), \quad (4)$$

missä $U(x)$ on potentiaalivalli paikassa x , m^* on hiukkasen massa puolijohdemateriaalissa x_1 ja x_2 ovat määritetyt käännekohtat, joissa $U(x) = E$. Integraali lasketaan käännekohtien väliseltä alueelta $U(x) > E$, jossa aaltofunktion amplitudi vaimenee eksponentiaalisesti.

5.4 Matemaattisten mallien rajoitukset

Matemaattiset mallit ja teoria auttavat ymmärtämään perovskiittiaurinkokennoissa tapahtuvaa tunneloitumista ja sen edellytyksiä. WKB-approksimaatio kuvaa tunneloitumista yksinkertaisessa potentiaalivallissa. [4] Koska perovskiittikennojen ominaisuudet riippuvat käytetyistä materiaaleista, tunneloitumisen todennäköisyys vaihtelee eri kennojen välillä.

Kennojen kiderakenteiden virheet ja epäpuhtaudet heikentävät varauksenkuljetusta ja tunneloitumista. Kiderakennevirheet muodostavat tiloja, joihin elektronit ja aukot jäävät hetkellisesti jumiin. Tämä lisää rekombinaatiota ja pienentää varaustensiirron tehokkuutta. Epäpuhtaudet muuttavat rajapintojen energiatasoja ja muodostavat ylimääräisiä potentiaalivalleja, joita yksinkertaiset matemaattiset mallit eivät ota huomioon. [12] Tunneloitumistodennäköisyys voi todellisissa rakenteissa poiketa oletusarvoista.

6 Tunneloitumisen merkitys perovskiittikiteisten aurinkokennojen tulevaisuudessa

Tunneloitumisilmiön merkitys perovskiittikennojen tulevaisuudessa korostuu varauksenkuljettajien hallinnassa yhä ohuemmissa ja monimutkaisemmissa rajapinnoissa. Korkeamman hyötysuhteen saavuttamiseksi kennojen rakennetta ja energiaväliä voidaan muokata. [6] Perovskiittikennojen suunnittelu on siirtynyt entistä hienojakoisempaan mittakaavaan, jossa yksittäisten kerrosten paksuudet ovat nanometriluokkaa. [15] Tunneloiminen mahdollistaa varauksensiirron, kun rajapinnalla on ohuita eriste- tai passivointikerroksia. Ohuet tai molekyyli pohjaiset välikerrokset voivat toimia tunneloivina kontakteina, jotka vähentävät varauksenkuljettajien rekombinaatiota. [13]

Tulevaisuuden kehityksen kannalta tunneloitumisen hallinta on tärkeää, koska sen avulla voidaan suunnitella uusia rakenteita energiahäviöiden vähentämiseksi ja parantamalla kennojen kestävyyttä. [4] Kennojen suorituskykyä voidaan parantaa passivoimalla rajapintoja sekä hienosäätämällä kennon energiatasoa. [7] Kennojen haasteet liittyvät valmistusprosessien toistettavuuteen, koska pienetkin rakenteelliset vaihtelut voivat vaikuttaa tunneloitumisominaisuuksiin. Eroavaisuuksien minimoiminen edellyttää valmistusteknologioiden standardointia ja siten rakenteellisten virheiden minimointia. [12]

Tunneloitumisen matemaattinen mallintaminen on mahdollista erilaisten matemaattisten sovellusten ja mallien avulla. [4] Tunneloitumisen todennäköisyydelle saatavat arvot kuitenkin vaihtelevat tutkimuksien välillä kennoissa käytettyjen erilaisten materiaalien vuoksi. Vaikka tunneloitumiseen liittyvät innovaatiot voivat parantaa perovskiittikennojen hyötysuhdetta, kennojen kaupallistaminen ei ole vielä mahdollista. Jotta perovskiittikennot voivat vakiinnuttaa asemansa markkinoilla, niiden kestävä vähintään 20 vuotta ilman, että suorituskyky heikkenee. Suorituskyvyn parantamiseksi on tutkittava edelleen sekä kennojen sisäisiä että ulkoisia tekijöitä. [11]

Lähteet

- [1] Bist, A., Pant, B., Ojha, G. P., Acharya, J., Park, M., Saud, P. S. (2023) Novel Materials in Perovskite Solar Cells: Efficiency, Stability, and Future Perspectives. *Nanomaterials* 13(11)
- [2] Noman, M., Khan, Z., Jan, S. T. (2024) A comprehensive review on the advancements and challenges in perovskite solar cell technology. *RSC Advances* 14(8)
- [3] Yang, C., Hu, W., Liu, J., Han, C., Gao, Q., Mei, A., Zhou, Y., Guo, F., Han, H. (2024) Achievements, challenges, and future prospects for industrialization of perovskite solar cells. *Light: Science & Applications* 13(1)
- [4] Jan, K., Rashid, A., Bujran, M. A., Jan, R., Bhat, M. F., Ikram, M. (2026) Quantum Mechanical Transport Analysis in Formamidinium-Based Perovskite Solar Cells. *Advanced Theory and Simulations* 9(1)
- [5] Griffiths, D. J., Schroeter, D. F. (2018) *Introduction to Quantum Mechanics*, 3rd edition. Cambridge University Press
- [6] Albelbeisi, M. H., Shabat, M. (2023) Comparison between different solar cells based on perovskite types. *ISRAA University Journal of Applied Science* 6(2)
- [7] Suresh Kumar, N., Chandra Babu Naidu, K. (2021) A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications. *Journal of Materiomics* 7(5)
- [8] Park, N.-G. (2015) Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* 18(2)
- [9] Machín, A., Márquez, F. (2024) Advancements in Photovoltaic Cell Materials: Silicon, Organic, and Perovskite Solar Cells. *Materials* 17(5)
- [10] Hou, F., Ren, X., Guo, H., Ning, X., Wang, Y., Li, T., Zhu, C., Zhao, Y., Zhang, X. (2024) Monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: A review of the present status and solutions toward commercial application. *Nano Energy* 124, Artikkel 109476
- [11] Correa-Baena, J.-P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., Hagfeldt, A. (2017) Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* 358(6364)

- [12] Kim, T. W., Kim, M., Cojocaru, L., Uchida, S., Segawa, H. (2018) Direct Observation of Tunneling Phenomenon in Organometal Halide Perovskite Solar Cells and Its Influence on Hysteresis. *ACS Energy Letters* 3(11)
- [13] Wang, Q., Dong, Q., Li, T., Gruverman, A., Huang, J. (2016) Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* 28(31)
- [14] Maity, P., Merdad, N. A., El-Demellawi, J. K., Gutiérrez-Arzaluz, L., Liu, Z., Naphade, R., Alshareef, H. N., Bakr, O. M., Mohammed, O. F. (2022) Quantum Tunneling Effect in CsPbBr₃ Multiple Quantum Wells. *Nano Letters* 22(19)
- [15] Wang, Q., Zhang, K., Ding, W., He, Y., Chen, X., Tian, Y., Li, Z., Ding, B., Alshahrani, T., Wang, R., Dai, S., Lin, Z., Yang, Z., Nazeeruddin, M. K., Ding, Y. (2025) Localized Tunneling 1D Perovskitoid Passivated Contacts for Efficient and Stable Perovskite Solar Modules. *Advanced Energy Materials* 15(18)