

Vpliv debeline plasti za transport elektronov C₆₀ na delovanje perovskitnih sončnih celic

Marko Jošt

Young Investigator Group Perovskite Tandem Solar Cells, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH,
Kekuléstraße 5, 12489 Berlin, Germany
E-pošta: marko.jost@helmholtz-berlin.de

Povzetek. Perovskitne sončne celice so nov razred fotovoltaičnih materialov, ki so zaradi odličnih optoelektronskih lastnosti in enostavnosti ter potencialno nizkih stroškov izdelave pritegnili veliko pozornosti. Ena glavnih aplikacij perovskitnih sončnih celic je kot zgornja celica v perovskit/silicijevih tandemskih sončnih celicah. Pri tandemskih sončnih celicah igra optika ključno vlogo pri določanju učinkovitosti pretvorbe. Optične simulacije tandemskih sončnih celic so pokazale, da mora biti plast C₆₀, ki je najpogostejši material za transport elektronov v perovskitnih sončnih celicah, čim tanjša zaradi visoke parazitne absorpcije. Vendar pa je za zagotovitev dobrega električnega delovanja še vedno potrebna določena debelina C₆₀. Zato v tem prispevku analiziramo vpliv debeline C₆₀ na učinkovitost pretvorbe enospojnih perovskitnih sončnih celic, saj te zagotavljajo lažjo in bolj ponovljivo analizo. Ugotovili smo, da je za učinkovite sončne celice z dovolj visokim polnilnim faktorjem potrebna debelina C₆₀ vsaj 15 nm. Tako izdelane sončne celice imajo 19-odstotno učinkovitost pretvorbe.

Ključne besede: perovskitne sončne celice, fotovoltaika, C₆₀

Effect of the C₆₀ electron transport layer on the perovskite solar cell performance

Perovskite solar cells are a novel class of photovoltaic materials that have attracted a lot of attention due to their excellent optoelectronic properties, simplicity and potential low manufacture cost. Perovskite solar cells are often used as a top cell in perovskite/silicon tandem solar cells. There optics play a crucial role in determining the device performance. Our optical simulations of the tandem solar cells show that the C₆₀ layer, i. e. the most common electron transport layer used in the perovskite solar cells, has to be as thin as possible to minimize its high parasitic absorption. However, a certain thickness of the C₆₀ layer is still needed to ensure good electrical performance. The paper analyzes the effect of the C₆₀ layer thickness on the device performance using single-junction perovskite solar cells that enable an easier and more reproducible analysis. It is shown that the minimal C₆₀ layer thickness needed for efficient solar cells with high fill factor is 15 nm. The power conversion efficiency of so fabricated devices is 19%.

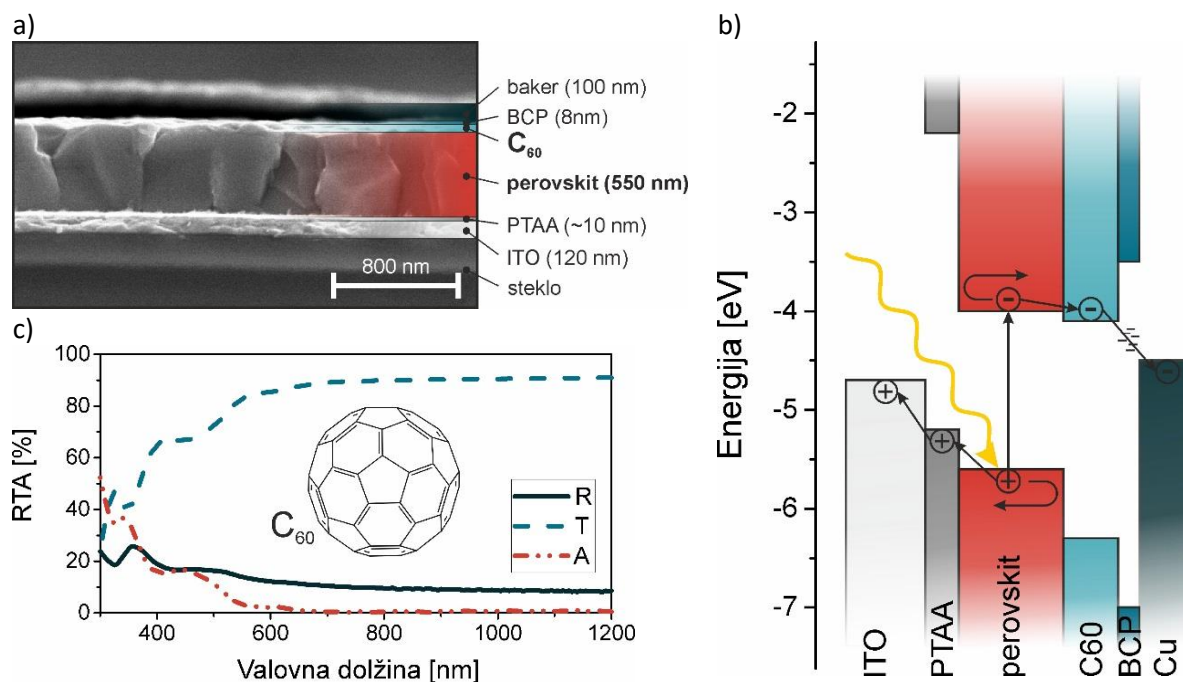
Keywords: perovskite solar cells, photovoltaics, C₆₀

1 UVOD

Hibridne organske-anorganske perovskitne sončne celice spadajo v tretjo generacijo sončnih celic in so ena od fotovoltaičnih tehnologij, ki obeta največ [1]. Perovskit je ime za kristalno strukturo oblike ABX₃, kjer je A kation, kot na primer organska metilamonij (MA – CH₃NH₃⁺) in formamidinij (FA – CH(NH₂)₂⁺) ali anorganski cezij (Cs). B je kovinski ion, svinec (Pb²⁺) ali

kositer (Sn²⁺), X pa halogenski anion, ponavadi jod (I) ali brom (Br). Mogoče so tudi kombinacije naštetih kationov in anionov. V razmeroma kratkem času, prva celica je bila predstavljena leta 2008, je učinkovitost pretvorbe perovskitnih sončnih celic skočila s 3,8 % na trenutnih 24,2 % [2]. Takšna učinkovitost in intenziven razvoj sta posledica preproste izdelave in odličnih optoelektronskih lastnosti perovskitov. Sončne celice lahko izdelamo s procesiranjem raztopin ("solution processing"), kar pohitri in olajša izdelavo in analizo. Sam perovskit je direktni polprevodnik z visokim absorpcijskim koeficientom [3]; tipična debelina absorpcijske plasti je le ~600 nm, energijska reža pa okoli 1,6 eV, pri čemer jo lahko s spremembo kompozicije (MA:FA, I:Br, Pb:Sn) nastavljammo v območju ~1,2 eV do 2,3 eV [4], [5]. Zato je perovskit zanimiv tudi kot zgornja celica za tandemske sončne celice v kombinaciji s silicijevo [6] ali CIGSe [7] celico kot spodnjo celico. Takšna kombinacija je že dosegla 28-odstotni izkoristek, predvidena pa je okoli 32-odstotna učinkovitost pretvorbe [6], [8].

Slika 1a prikazuje tipično strukturo enospojne perovskitne sončne celice v invertirani konfiguraciji. Na SEM („scanning electron microscopy“ – vrstični elektronski mikroskop) fotografiji so označene posamezne plasti, v oklepaju pa so navedene njihove debeline. Celica je izdelana na steklenem substratu s prozornim prevodnim oksidom (TCO – “transparent conductive oxide”).



Slika 1: a) Shema plasti perovskitne sončne celice v invertirani konfiguraciji. V oklepajih so navedene tipične debeline posameznih plasti. b) Shema energijskih nivojev, ki prikazuje osnovno delovanje perovskitne sončne celice. Svetloba (foton) generira par elektron vrzeli, ki sta prek HTL in ETL ločena ter pripeljana do sprednjega in zadnjega kontakta. c) Reflektanca, transmitanca in absorbanca 20 nm debele plasti C₆₀. Prikazana je tudi shema molekule C₆₀.

Najprej je s spinskim nanosom nanosena plast za transport vrzeli (HTL – “hole transport layer”), nato pa še perovskit. Plast za transport elektronov (ETL – “electron transport layer”) C₆₀, BCP in bakreni zadnji kontakt so nanoseni z evaporacijo/naparevanjem. Več detajlov se nahaja spodaj v opisu eksperimentalnega dela. Slika 1b shematsko prikazuje energijske nivoje posameznih plasti v invertirani perovskitni sončni celici. Svetloba se absorbira v perovskitu, kjer fotoni z energijo, večjo od energijske reže, izbijejo elektrone iz valenčnega pasu v prevodni pas. Ti prosti elektroni pustijo za seboj proste vrzeli. Vloga ETL je, da sprejme oz. prepusti proste elektrone ter blokira vrzeli. Zato morata biti prevodni in valenčni pas ETL nižje od prevodnega in valenčnega pasu perovskita (elektroni se želijo pomakniti proti energijsko ugodnejšemu stanju, v tem primeru navzdol). Pri HTL je ravno obratno. Plast prepušča vrzeli, zato mora biti valenčni pas HTL višje od valenčnega pasu perovskita (vrzeli se želijo pomakniti navzgor, kot je prikazano na sliki 1b). V prepustni smeri je zaželeno čim manjša razlika med nivojema, medtem ko je za učinkovito preprečevanje prehoda nosilcev (elektronov v HTL oz. vrzeli v ETL) zaželeno čim večja razlika. Tipični material za ETL je C₆₀, katerega prednost je, da ga lahko nanosemo konformno z naparevanjem. Poleg tega se njegov prevodni pas dobro ujema s prevodnim pasom perovskita, le njegov valenčni pas zaradi premajhne razlike do valenčnega pasu perovskita ni pretirano učinkovit pri preprečevanju prehoda vrzeli. PTAA ima kot tipični primer HTL v nasprotju s C₆₀ veliko večjo razliko do prevodnega pasu, zato je tudi

debelina plasti, ki je potrebna za učinkovito preprečevanje prehoda nosilcev, veliko manjša: običajna debelina PTAA je 5–10 nm, medtem ko se za C₆₀ večinoma uporablja debelina 20 nm. Pri enospojnih perovskitnih sončnih celicah to sicer ni problem, saj se svetloba absorbira v perovskitu, preden pride do C₆₀, zato je lahko plast debelejša. Povsem drugače pa je pri monolitnih perovskit/silicijevih tandemskih sončnih celicah. Le-te so narejene v substrat konfiguraciji, kjer so sicer plasti nanosene na silicijevo sončno celico v enakem vrstnem redu, le svetloba pride v celico iz druge strani. Zato bakreni sprednji kontakt zamenja TCO, tako da svetloba potuje v smeri TCO/C₆₀/perovskit/silicij. Zaradi visoke parazitne absorpcije C₆₀ v modrem (~450 nm) delu spektra (reflektanca, transmitanca in absorbanca C₆₀ so prikazane na sliki 1c) je z optičnega vidika pri tandemskih perovskitnih sončnih celicah zaželeno čim tanjša plast C₆₀, ki pa mora obenem še vedno zagotavljati učinkovito ločevanje elektronov od vrzeli. Optične simulacije monolitnih perovskit/silicijevih sončnih celic so pokazale, da je optimalna debelina C₆₀ 10 nm, pri čemer je bila 10 nm tudi spodnja meja upoštevanih debelin [6]. Manjka pa podrobnejša električna analiza.

Zato smo v pričujočem članku analizirali vpliv debeline C₆₀ na delovanje perovskitnih enospojnih sončnih celic. Enospojne perovskitne sončne celice nam namreč omogočajo, da preprosto preverimo električno delovanje pri različnih debelinah C₆₀, saj je izdelava veliko lažja, rezultati pa bolj ponovljivi in s tem tudi primernejši za analizo.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

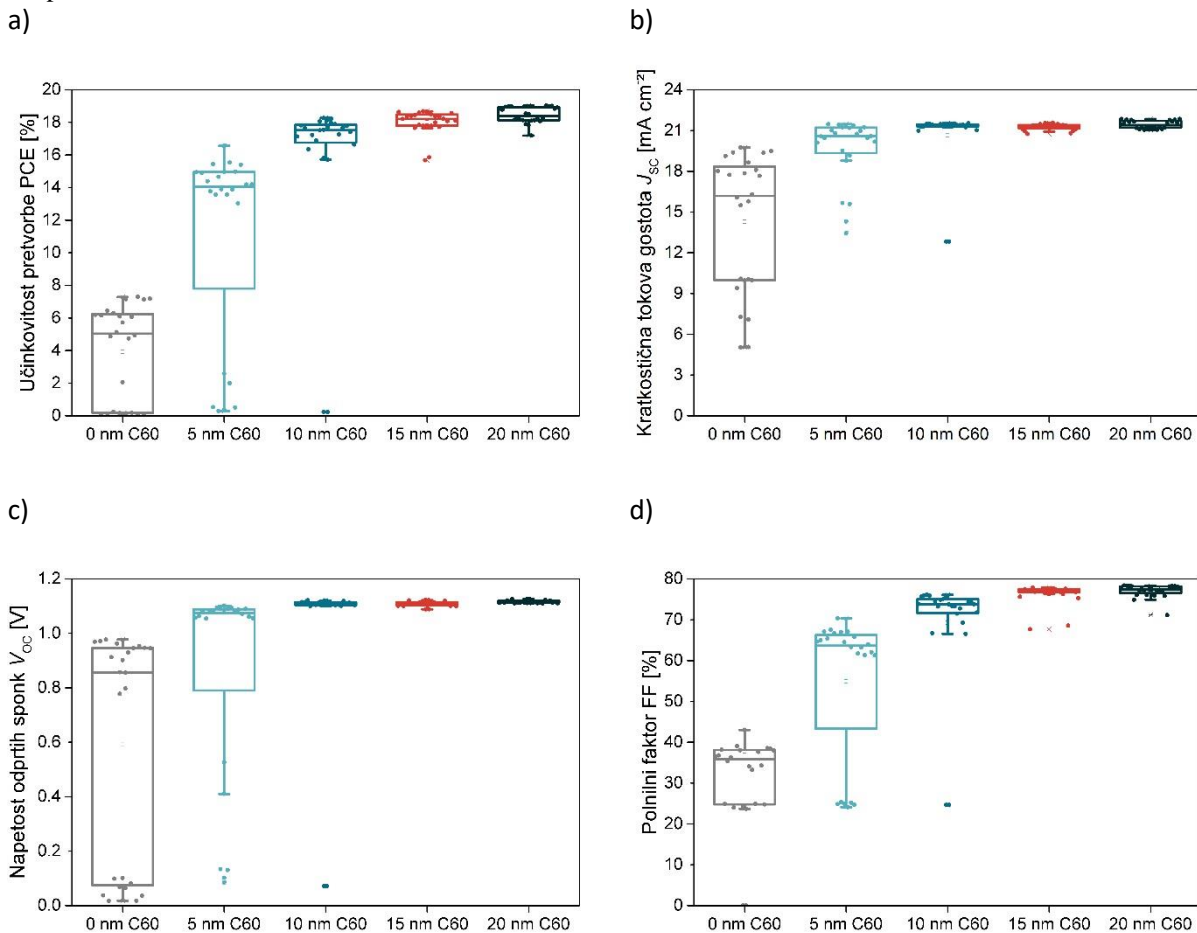
2.1 Izdelava perovsktnih sončnih celic

Izdelane perovskitne sončne celice imajo invertirano (p-i-n) planarno strukturo in konfiguracijo plasti steklo/ITO/PTAA/perovskit/C₆₀/BCP/baker. ITO je indij-kositrov oksid, PTAA Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] in BCP bathcuproine. Kupljeni stekleni substrati s plastjo ITO so bili pred uporabo očiščeni v ultrasonični kopeli z acetonom, mukasolom, deionizirano vodo in izopropanolom. Vsi koraki s spinskim nanašanjem so bili izvedeni v dušikovi atmosferi. HTL PTAA (2 mg/ml v toluenu) smo nanесли s spinskim nanašanjem (4000 rpm za 30 sekund) in žarili 10 minut pri 100 °C. Perovskit smo pripravili po tipičnem receptu "trojni kation (triple cation)" [9], [10]. Najprej smo pripravili osnovni 1,5 M nominalni raztopini PbI₂ in PbBr₂, obe v mešanici DMF:DMSO v razmerju 4:1. Nato smo dodali FAI in MABr z 10 % PbX₂ presežkom (X = I ali Br). Tako dobljena FAPbI₃ in MAPbBr₃ smo nato zmešali v volumskem razmerju 5:1, da smo dobili perovskit z "dvojnimi kationom (double cation)". Nato smo dodali 5 % 1,5 M nominalne raztopine CsI v DMSO ter dobili "trojni kation" perovskit. 100 µl perovskitne raztopine smo nato nanесли na substrat in zavrteli z

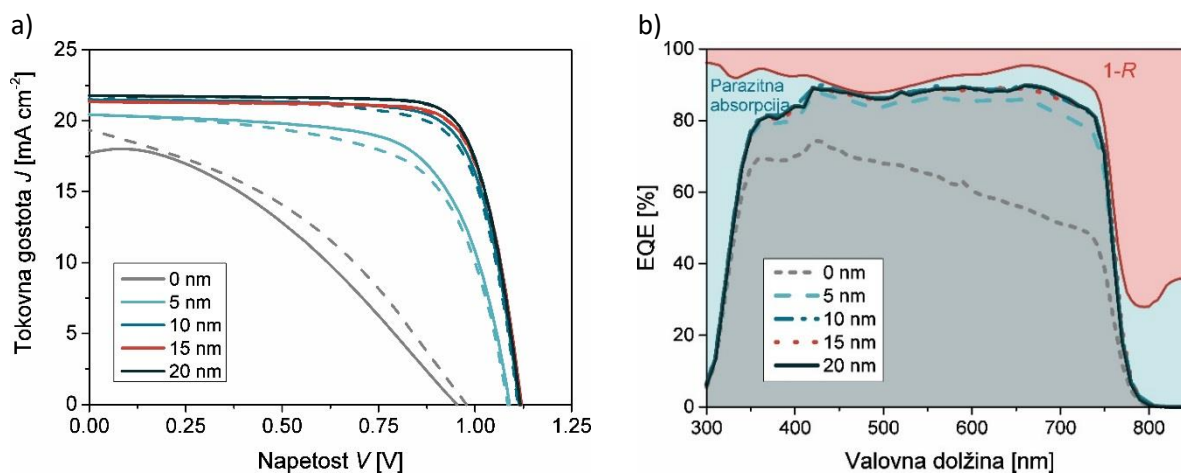
enostopenjskim postopkom (4000 rpm za 35 sekund). 25 sekund po začetku postopka smo vrteči se film zalili s 400 µl etilacetata. Filme smo eno uro žarili pri 100 °C. Nato smo neparili še različne debeline C₆₀ pri 385 °C in 8 nm BCP pri 145 °C. Celice smo dokončali s 100 nm bakra, ki služi kot zadnji kontakt.

2.2 Rezultati in diskusija

Za analizo vpliva debeline C₆₀ smo izdelali celice z različnimi debelinami plasti C₆₀ (0, 5, 10, 15 in 20 nm) ter pomerili njihove $J(V)$ karakteristike. Statistični rezultati meritev so prikazani na sliki 2 in v tabeli 1, in sicer učinkovitost pretvorbe PCE, kratkostična tokova gostota J_{sc} , napetost odprtih sponk V_{oc} in polnilni faktor FF. Opazen je jasen trend, kjer se delovanje sončnih celic izboljšuje z debelino C₆₀. Celice brez C₆₀ še vedno delujejo, a je v primerjavi z drugimi debelinami nizek predvsem FF. 8 nm BCP še vedno uspe blokirati nekaj vrzeli, medtem ko elektroni prehajajo skozi plast s tuneliranjem in prek vmesnih stanj, ki nastanejo pri naprejevanju bakra [11]. Večje število nedelujočih celic (t. i. „shunted devices“) je povezano s pretanko plastjo BCP na hrapavi površini perovskita. Tako pride bakreni zadnji kontakt neposredno v stik s perovskitom.



Slika 2: Statistični parametri meritev $J(V)$ karakteristik: a) PCE, b) J_{sc} , c) V_{oc} in d) FF za celice z različnimi debelinami C₆₀.



Slika 3: a) $J(V)$ krivulje in b) EQE spektri najboljših celic za posamezno debelino C₆₀. Za celico z 20 nm C₆₀ so poleg EQE (siva površina) prikazane tudi reflektanca (1-R, rdeča površina) in parazitna absorpcija (modra površina).

Že 5 nm C₆₀ znatno izboljša učinkovitost pretvorbe. Če izvajamo nedelujoče celice, je V_{OC} že $\sim 1,1$ V, kar je podobno V_{OC} pri celicah z debelejšo plastjo C₆₀. Kljub temu je FF nižji, saj zaradi slabega blokiranja vrzeli ni učinkovitega ločevanja elektronov od vrzeli. Več vrzeli uspe priti do bakrenega kontakta, kjer se rekombinirajo z elektroni. Za učinkovito ločitev vrzeli od elektronov je potrebna 15 nm oz. 20 nm debela plast C₆₀, kar se izrazi na visokem FF > 75 %. Najboljše celice imajo 20 nm C₆₀ in dosežejo 19-odstotno učinkovitost pretvorbe.

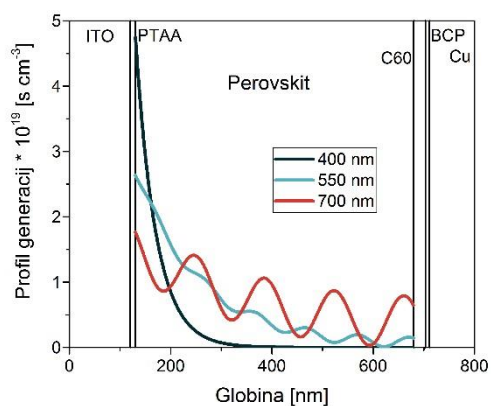
Tabela 1: Statistični parametri meritev $J(V)$ karakteristik. Navedene so srednje vrednosti in standardna deviacija.

d C ₆₀ [nm]	PCE [%]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF [%]
0	3,9 ± 3,0	14,3 ± 5,1	0,60 ± 0,42	29,3 ± 12,7
5	11,2 ± 6,0	19,6 ± 2,4	0,87 ± 0,38	54,9 ± 17,8
10	16,0 ± 4,9	20,7 ± 2,4	1,02 ± 0,30	69,2 ± 14,0
15	18,0 ± 0,8	21,3 ± 0,2	1,11 ± 0,01	76,3 ± 2,6
20	18,4 ± 0,5	21,4 ± 0,3	1,12 ± 0,01	77,1 ± 1,6

Slika 3a prikazuje $J(V)$ krivulje najboljših celic za posamezno debelino C₆₀, medtem ko slika 3b prikazuje zunanji kvantni izkoristek (EQE) le-teh (za celico z 20 nm C₆₀ je poleg krivulje prikazan tudi s sivo površino). Zaradi odsotnosti ETL je pri celicah brez C₆₀ paralelna upornost nizka in s tem tudi FF. Tudi meritve EQE spektrov potrjujejo trende meritev $J(V)$ karakteristik. Spektri za debeline 10, 15 in 20 nm so enaki, spekter za 5 nm pa je le malo nižji. Najbolj odstopa spekter celice brez C₆₀, kjer vrednosti padajo z naraščajočo valovno dolžino. To je povezano z absorpcijskim koeficientom perovskita, ki z valovno dolžino pada. Tako je vdorna globina za svetlobo pri 400 nm veliko manjša kot za 700 nm [12]. Posledično se svetloba valovne dolžine 400 nm absorbira bližje HTL in se vrzeli v veliki meri hitro transportirajo prek HTL do srednjega TCO-kontakta. S tem je hitra rekombinacija elektrona z vrzeljo preprečena in elektron lažje pripotuje do zadnjega kontakta. Svetloba z valovno dolžino 700 nm se absorbira bližje zadnjemu kontaktu, kar poveča

verjetnost, da se elektron in vrzel tam rekombinirata. Zato je kratkostični tok celice nižji.

To potrjujejo tudi optične simulacije profila generacij, opravljene z odprto kodo po postopku, ki so ga predstavili Burkhard et al. v [13]. Slika 4 prikazuje profil generacij za tri različne valovne dolžine: 400, 550 in 700 nm. Na sliki so označene tudi posamezne plasti perovskitne sončne celice. Vidimo, da se modra svetloba skoraj v celoti absorbira zelo blizu HTL in niti ne doseže zadnjega kontakta. Profil absorpcije svetlobe z valovno dolžino 700 nm je povsem drugačen. Znatno del doseže in je tudi absorbiran blizu C₆₀.



Slika 4: Profil generacij elektronov v odvisnosti od lokacije (globine) v perovskitni sončni celici. Prikazani so profili za tri valovne dolžine, in sicer 400, 550 in 700 nm.

Slika 3b prikazuje tudi izgube v izdelanih sončnih celicah, in sicer reflektanco (1-R, rdeča površina) in parazitne absorpcije v preostalih plasteh (modra površina) na primeru celice z 20 nm C₆₀. Vidimo, da je refleksija glavni vir izgub, tako se izgubi približno 4 mA cm⁻². Parazitne absorpcije predstavljajo okoli 2,1 mA cm⁻² izgub. V UV-območju se svetloba absorbira v plasti ITO, v infrardečem območju pa v plasti ITO zaradi absorpcije prostih nosilcev („free carrier

absorption“) in zadnjem kontaktu. Medtem ko se parazitnim absorpcijam težko izognemo, saj so te plasti nujne za delovanje celice, lahko refleksijo zmanjšamo npr. z uporabo folij za upravljanje svetlobe [14] in s tem izboljšamo delovanje perovskitnih sončnih celic.

3 SKLEP

V prispevku smo analizirali vpliv debeline plasti za transport elektronov (ETL) C_{60} na delovanje enospojnih perovskitnih sončnih celic. Ugotovili smo, da je za dobro električno delovanje potrebna vsaj 15 nm debela plast, drugače se občutno zmanjša polnilni faktor FF. To je posledica neučinkovitega ločevanja prostih elektronov od vrzeli, za kar je potrebna ustrezna debelina ETL. Najboljša celica je dosegla 19-odstotno učinkovitost pretvorbe, pri čemer je bila debelina C_{60} 20 nm. Pridobljeni rezultati so še zlasti pomembni za načrtovanje tandemskih perovskitnih sončnih celic, kjer je zaradi visoke absorpcije modre svetlobe z optičnega vidika zaželena čim tanjša plast C_{60} .

LITERATURA

- [1] S. D. Stranks and H. J. Snaith, “Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, May 2015.
- [2] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 24-Apr-2019].
- [3] S. De Wolf *et al.*, “Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, Mar. 2014.
- [4] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, “Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 613–617, Dec. 2014.
- [5] E. L. Unger, L. Kegelman, K. Suchan, D. Sörell, L. Korte, and S. Albrecht, “Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11401–11409, Jun. 2017.
- [6] M. Jošt *et al.*, “Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 3511–3523, Dec. 2018.
- [7] M. Jošt *et al.*, “21.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Cu(In,Ga)Se₂ Tandem Solar Cells with Thin Conformal Hole Transport Layers for Integration on Rough Bottom Cell Surfaces,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 583–590, Feb. 2019.
- [8] K. Jäger, L. Korte, B. Rech, and S. Albrecht, “Numerical optical optimization of monolithic planar perovskite-silicon tandem solar cells with regular and inverted device architectures,” *Opt. Express*, vol. 25, no. 12, pp. A473–A482, Jun. 2017.
- [9] M. Saliba *et al.*, “Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1989–1997, Jun. 2016.
- [10] M. Saliba *et al.*, “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4193–4201, Jul. 2018.
- [11] C. Chen *et al.*, “Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 57, pp. 35819–35826, 2017.
- [12] P. Löper *et al.*, “Complex Refractive Index Spectra of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Films Determined by Spectroscopic Ellipsometry and Spectrophotometry,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 66–71, Jan. 2015.
- [13] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, and M. D. McGehee, “Accounting for Interference, Scattering, and Electrode Absorption to Make Accurate Internal Quantum Efficiency Measurements in Organic and Other Thin Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 30, pp. 3293–3297, 2010.
- [14] M. Jošt *et al.*, “Efficient Light Management by Textured Nanoimprinted Layers for Perovskite Solar Cells,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 1232–1239, May 2017.

Marko Jošt je diplomiral leta 2013 na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani, doktoriral pa leta 2017 na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani in Tehnični univerzi v Berlinu z dvojnimi doktoratom. Zaposlen je kot podoktorski raziskovalec na inštitutu Helmholtz-Zentrum Berlin v Berlinu v Nemčiji. Njegovo raziskovalno področje je fotovoltaika, predvsem perovskitne sončne celice.