

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/ Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «ΤΑΕDR 0537347»



Παραδοτέο Π2.4

Τεχνική έκθεση ανάπτυξης πολυστρωματικών διατάξεων από οργανικά-περοβσκιτικά υλικά (tandem cells)

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	3
2. Μεθοδολογία βελτιστοποίησης	3
3. Αποτελέσματα	5
3.1 Βελτιστοποίηση ΦΒ διπλού στρώματος PVK/ΒΗJ	5
3.2 Βελτιστοποίηση ΦΒ τριπλού στρώματος PVK/PVK/ΒΗJ.....	8
3.3 Ανάπτυξη/αξιολόγηση περοβσκιτών σε διατάξεις πολλαπλών σταδίων (tandem cells)	11
4. Συμπεράσματα.....	14

1. Εισαγωγή

Η αύξηση της απόδοσης των ΦΒ κελιών προϋποθέτει την βελτιστοποίηση πολλών παραμέτρων, όπως ευκινησία φορέων, διάσπαση εξιτονίου, συλλογή φορέων, ενεργειακών παγίδων και επανασύνδεσης, διεπιφανειών, ενεργειακών διαφορών, κτλ. Το τελευταίο, συγκεκριμένα καθορίζει δύο σημαντικές παραμέτρους: το εύρος του φάσματος απορρόφησης και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Δυστυχώς, οι δύο αυτές παράμετροι είναι σε ανταγωνισμό μεταξύ τους: ενεργά μέσα με μικρότερο χάσμα αυξάνουν το συνολικό εύρος της ζώνης απορρόφησης, το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερο φωτορεύμα κλειστού κυκλώματος I_{sc} . Ταυτόχρονα όμως, αυτό αντιστοιχεί σε μικρότερη τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} . Αποτέλεσμα είναι να υπάρχουν συμβιβασμοί, και άρα σαφή όρια στο πόσο μπορούμε να βελτιώσουμε ΦΒ κελιά με ένα μόνο ενεργό στρώμα. Συγκεκριμένα, προβλέπεται θεωρητικά από το μοντέλο Shockley–Queisser ότι η απόδοση μονού κελιού δεν μπορεί να ξεπεράσει το 33%. Ένας αποτελεσματικός τρόπος να ξεπεραστεί αυτός ο θεμελιώδης περιορισμός είναι η κατασκευή πολυστρωματικών ηλιακών κυψελών που αποτελούνται από συμπληρωματικά στρώματα απορρόφησης φωτός με ευρέα και στενά ενεργειακά χάσματα.

Η παρούσα τεχνική αναφορά περιγράφει τις μεθοδολογίες και αποτελέσματα κατασκευής περοβσκιτικών-οργανικών πολυστρωματικών διατάξεων που συνδυάζουν ενεργά υλικά με διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, έτσι ώστε να αυξάνουν την περιοχή απορρόφησης φωτός χωρίς να υποβιβάζεται η συνολική τάση ανοιχτού κυκλώματος, με σκοπό την περαιτέρω αύξηση της απόδοσής τους. **Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η μελέτη και σχεδιασμός αποδοτικών πολυστρωματικών διατάξεων από διαφορετικά οργανικά μόρια/πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικό ενεργειακό χάσμα όπως επίσης και περοβσκίτες με διαφορετικό κατιόν/ανιόν.** Αυτά δύναται να συνδυαστούν αυτόνομα ανά κατηγορία ή και οι δύο διακριτές κατηγορίες υλικών μεταξύ τους ώστε να προκύψουν ΦΒ ψηλής απόδοσης και σταθερότητας τα οποία απορροφούν σε ευρεία περιοχή του ηλιακού φάσματος.

Επίσης στο παραδοτέο αυτό παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα που αφορούν στην ανάπτυξη περοβσκιτικών λεπτών υμενίων δομής $CsPbI_3$ και $CH(NH_2)_2Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ πάνω σε $m-TiO_2$ ETL, σε αμιγώς περιβαλλοντικές συνθήκες, και στη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων του συστήματος, με σκοπό την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών πολλαπλών σταδίων.

2. Μεθοδολογία βελτιστοποίησης

Μια πολυστρωματική διάταξη ΦΒ είναι ουσιαστικά συνδεσμολογία «σε σειρά»: ένα κοινό ρεύμα διαρρέει την διάταξη ενώ οι επιμέρους διαφορές δυναμικών προστίθενται. Αυτό επιτυγχάνεται αξιοποιώντας ανάμεσα στα δύο επιμέρους κελιά ένα λεπτό στρώμα επανασύνδεσης φορέων, τυπικά αποτελούμενα από ευγενές μέταλλο όπως Ag και Au, ή για την αποφυγή απωλειών απορρόφησης φωτός, από αγωγή πολυμερή όπως PEDOT:PSS και 2PACz, στο οποίο επανασυνδέονται τα ηλεκτρόνια του πρώτου και οι οπές του δεύτερου ενεργού στρώματος. Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την διάταξη, συνεπώς, περιορίζεται από το μικρότερο από τα δύο επιμέρους ρεύματα. Μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται όταν τα επιμέρους ρεύματα είναι ισορροπημένα και μέγιστα. Είναι λοιπόν απόλυτα αναγκαίο να γίνει προσεκτική

μελέτη και σχεδιασμός των επιμέρους στρωμάτων, τόσο ως προς το φάσμα απορρόφησής τους ώστε να είναι όσο το δυνατό συμπληρωματικά, όσο και ως προς το πάχος τους ώστε τα δύο παραγόμενα επιμέρους ρεύματα να είναι ίσα μεταξύ τους.

Το θεωρητικό μοντέλο που αξιοποιήθηκε βασίζεται στη Μέθοδο Πινάκων Μεταφοράς (Transfer Matrix Method), υποθέτοντας εισερχόμενα επίπεδα κύματα κάθετης πρόσπτωσης και ισοτροπία/ομοιογένεια για κάθε υλικό στρώμα. Απαραίτητη γνώση για την εκτέλεση των υπολογισμών είναι οι μιγαδικοί δείκτες διάθλασης όλων των επιμέρους υλικών σε όλο το εύρος του ηλιακού φάσματος (κυρίως εκεί που απορροφούν τα ενεργά στρώματα), και τα πάχη τους. Για τους δείκτες διάθλασης χρησιμοποιούμε μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας, αν είναι διαθέσιμες, αλλιώς τιμές της βιβλιογραφίας. Για τα πάχη, χρησιμοποιούμε τυπικές τιμές από την βιβλιογραφία για όλα τα επιμέρους στρώματα εκτός των ενεργών, τα οποία είναι το ζητούμενο της βελτιστοποίησης. Για παράδειγμα, θα υποθέσουμε τον συνδυασμό ενός περοβσκιτικού (PVK) κελιού με ένα οργανικού κελιού ογκομετρικής ετεροεπαφής (BHJ). Η κύρια έξοδος της προσομοίωσης είναι η χωρική και φασματική κατανομή της απορρόφησης, δηλαδή το ποσοστό φωτός που απορροφάται σε κάθε στρώμα της στοιβάς. Η θεωρητική μέγιστη πυκνότητα ρεύματος βραχυκυκλώσεως (δηλ. με 100% απόδοση συλλογής, υποθέτοντας μηδενικές απώλειες επανασύνδεσης) για καθεμία από τις PVK και BHJ προκύπτει από:

$$J_{sc,i} = e \int_0^{\infty} A_i(\lambda) \Phi_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

όπου $i = PVK, BHJ$, e το στοιχειώδες φορτίο, $A_i(\lambda)$ το φάσμα απορρόφησης για το ενεργό στρώμα i , και $\Phi_{AM1.5G}(\lambda)$ το ηλιακό φάσμα ροής φωτονίων AM1.5G (ροή φωτονίων $\Phi_{AM1.5G}(\lambda) = I_{AM1.5G}(\lambda)/hc$, όπου $I_{AM1.5G}$ η ηλιακή ισχύς σε $W/m^2/nm$, h η σταθερά του Planck και c η ταχύτητα του φωτός). Η θεωρητική καθαρή πυκνότητα ρεύματος εξόδου της πολυστρωματικής ηλιακής κυψέλης είναι η μικρότερη τιμή $J_{sc,i}$ μεταξύ των δύο υποκυψελών. Αναγκαστικά, για τη μεγιστοποίηση της συνολικής απόκρισης, πρέπει να εξισορροπηθούν οι ατομικές αποδόσεις των υποκυψελών.

Για την βελτιστοποίηση της αρχιτεκτονικής, εκτελούμε την προσομοίωση για κάθε συνδυασμό παχών d_{PVK} και d_{BHJ} των ενεργών μερών, και καταγράφουμε το μικρότερο από τα δύο ρεύματα $J_{sc,iPVK}$ και $J_{sc,iBHJ}$ ως το συνολικό ρεύμα, από το οποίο αναγνωρίζουμε τον βέλτιστο συνδυασμό d_{PVK} και d_{BHJ} . Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί για διάφορες εναλλακτικές αρχιτεκτονικές, όπως για διαφορετικά υλικά στο στρώμα επανασύνδεσης, διαφορετική σειρά στα δύο ενεργά στρώματα (π.χ., PVK μπροστά ή πίσω), ή και άλλες αλλαγές στα υπόλοιπα στρώματα.

Για την περαιτέρω διερεύνηση μιας συγκεκριμένης επιλογής, μπορούμε με σταθερή τη διάταξη στα επιλεγμένα πάχη των διαφόρων στρωμάτων να υπολογίσουμε τα ιδανικά (δηλ. με μηδενικό ανασυνδυασμό φορέων) φάσματα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης $EQE_i^*(\lambda)$ που είναι ο λόγος του ρυθμού γένεσης φορέων στο στρώμα i προς τον ρυθμό πρόσπτωσης φωτονίων στην πολυστρωματική κυψέλη, για κάθε μήκος κύματος:

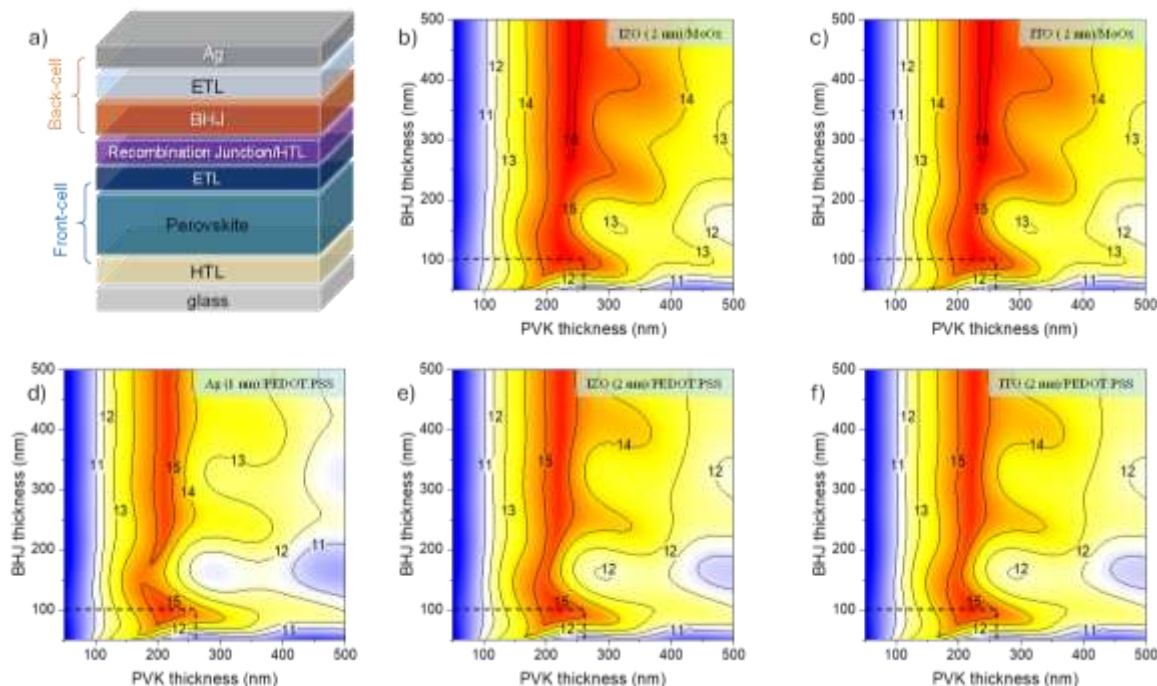
$$EQE_i^*(\lambda) = \frac{J_{sc,i}(\lambda)/e}{\Phi_{AM1.5G}(\lambda)/h\nu} \quad (2)$$

Αυτά τα φάσματα μας δίνουν επιπλέον πληροφορίες ως προς τις τυχόν αλληλοεπικαλύψεις των φασμάτων απορρόφησης των δύο ενεργών στρωμάτων, από τις οποίες μπορούμε να αναγνωρίσουμε περαιτέρω βήματα για καλύτερη επιλογή/συνδυασμό ενεργών υλικών.

3. Αποτελέσματα

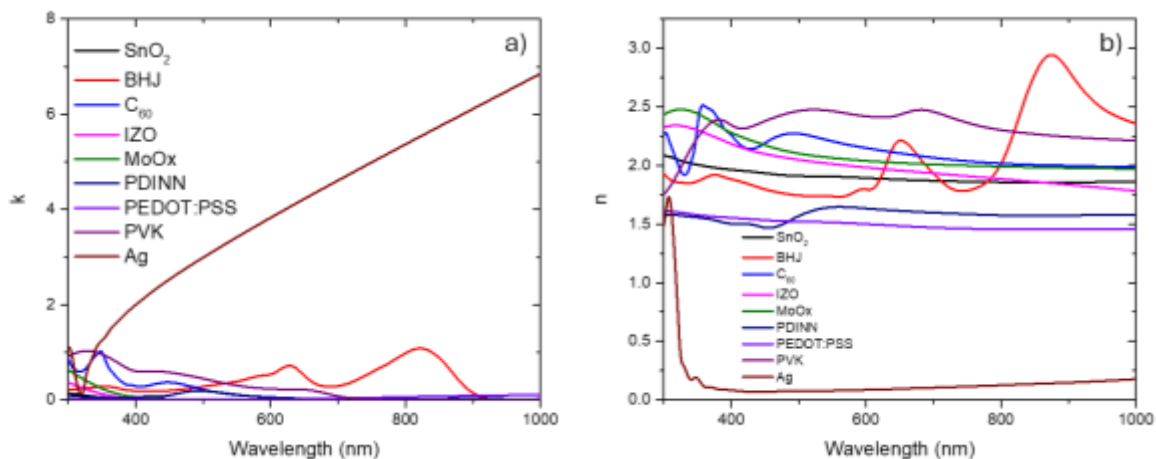
3.1 Βελτιστοποίηση ΦΒ διτλού στρώματος PVK/BHJ

Η πρώτη μελέτη αφορά ένα πολυστρωματικό σύστημα PVK/BHJ, όπως αυτό απεικονίζεται στο Σχ. 1α. Η αντιπροσωπευτική διάταξη που επιλέχθηκε για την προσομοίωση αποτελείται από την παρακάτω ακολουθία στρωμάτων: MgF₂ (140 nm), υπόστρωμα γυαλιού soda-lime (1.1 mm), ITO (175 nm), perovskite (μεταβαλλόμενο πάχος υπό διερεύνηση), C₆₀ (20 nm), SnO₂ (17 nm), στρώμα μεταφοράς οπών επανασύνδεσης φορέων (υπό διερεύνηση), BHJ (μεταβαλλόμενο πάχος υπό διερεύνηση), PDINN (5 nm), πίσω κάτοπτρο Ag (100 nm). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1, στο πρόσθιο μέρος της διάταξης επιλέγουμε το PVK λόγω του πιο στενού του φάσματος απορρόφησης καθώς και λόγω του ότι απορροφά στα τα μικρότερα μήκη κύματος (μεγάλο ενεργειακό χάσμα). Στο πίσω μέρος είναι το BHJ το οποίο εμφανίζει απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερο ενεργειακό χάσμα). Επιπλέον, τα μεγαλύτερα μήκη κύματος διανύουν πιο εύκολα μια συγκεκριμένη απόσταση μέσα σε υλικά, φτάνοντας στο BHJ με λιγότερες απώλειες.



Σχήμα 1. (a) Αντιπροσωπευτική διάταξη υπό διερεύνηση. (b-f) Θεωρητική πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²) ως συνάρτηση των παχών PVK και BHJ για διαφορετικές στρώσεις επανασύνδεσης: (b) IZO (2 nm)/MoOx (10 nm), (c) ITO (2 nm)/MoOx (10 nm), (d) Ag (1 nm)/PEDOT:PSS (25 nm), (e) IZO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm) και (f) ITO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm).

Επιλέξαμε μια ποικιλία διαφορετικών στρώσεων επανασύνδεσης φορέων, όπως Ag, IZO και ITO, και αξιολογήσαμε το προσομοιωμένο ρεύμα J_{SC} των πολυστρωματικών συνδυάζοντας τα με διαφορετικά στρώματα μεταφοράς οπών (HTL), όπως MoOx/2PACz και PEDOT:PSS για το οπίσθιο υποκύτταρο, ώστε να αποφασιστεί το βέλτιστο στρώμα επανασύνδεσης. Η οπτική απόκριση των κελιών προσομοιώθηκε με την μέθοδο των πινάκων μεταφοράς, υπολογίστηκαν τα επιμέρους ρεύματα, τα επιμέρους φάσματα της εξωτερικής κβαντικής απόδοσης των υποκυβελών (EQE*), και το συνολικό φωτορεύμα για διάφορες διαμορφώσεις συσκευών με διαφορετικές στρώσεις επανασύνδεσης, καθώς και συνδυασμούς παχών PVK και BHJ. Το Σχ. 1b-f παρουσιάζει το προσομοιωμένο J_{SC} των πολυστρωματικών διατάξεων (χρωματικά απεικονισμένο) ως συνάρτηση του πάχους του PVK και του BHJ για πέντε διαφορετικές στρώσεις επανασύνδεσης: (b) IZO (2 nm)/MoOx (10 nm), (c) ITO (2 nm)/MoOx (10 nm), (d) Ag (1 nm)/PEDOT:PSS (25 nm), (e) IZO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm) και (f) ITO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm). Για τους δείκτες διάθλασης και τους συντελεστές απόσβεσης όλων των στρωμάτων αξιοποιήθηκαν μετρήσεις ελλειψομετρίας, όπως φαίνονται στο Σχ. 2.

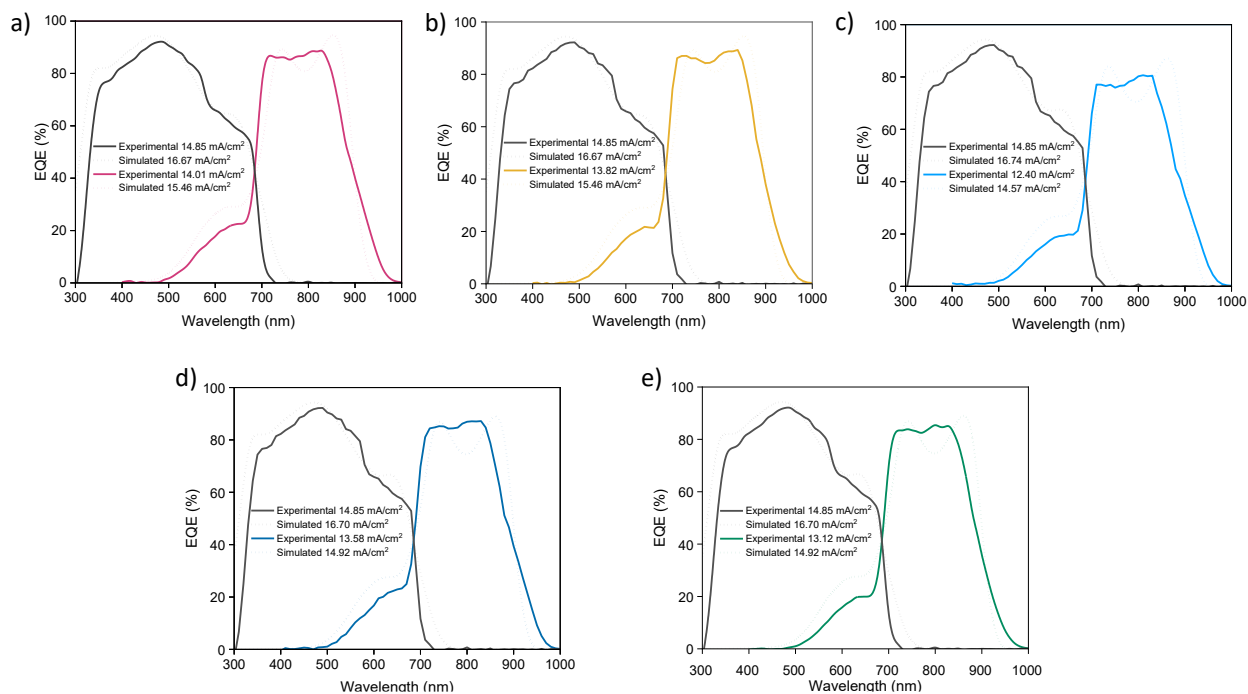


Σχήμα 2. a) Συντελεστές απόσβεσης και b) δείκτες διάθλασης όλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση, όπως προέκυψαν από μετρήσεις ελλειψομετρίας.

Ερμηνεύοντας τα αποτελέσματα του Σχ. 1, με μια πρώτη ματιά προκύπτει ότι τα πάχη των PVK και BHJ θα έπρεπε να είναι 245 nm και 490 nm, αντίστοιχα. Ωστόσο, τα παχιά ενεργά στρώματα εμφανίζουν μειωμένη απόδοση λόγω κακής και μη ισορροπημένης μεταφοράς φορτίων καθώς και αυξημένης πιθανότητας παγίδευσης ή/και επανασύνδεσης, που οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές συντελεστή πλήρωσης (FF) και ρεύματος J_{SC} . Επομένως, προκρίνουμε πάχος BHJ περίπου 100 nm ώστε να επιτευχθούν υψηλές τιμές απόδοσης. Αυτό επιβάλλει ένα πάχος PVK γύρω στα 260 nm. Συμπερασματικά λοιπόν, και λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω πρακτικούς περιορισμούς, οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι τα βέλτιστα ελάχιστα πάχη για PVK και BHJ είναι 260 και 100 nm, αντίστοιχα (Σχ. 2b-f με διακεκομμένες γραμμές). Τα στρώματα επανασύνδεσης που βασίζονται στη στοιβία MoOx/2PACz HTL, εναποτεθειμένη πάνω σε ένα υπερλεπτό στρώμα ITO (2 nm) ή IZO (2 nm), παρουσιάζουν το υψηλότερο δυναμικό με ρεύμα J_{SC} που φτάνει τα 15.46 mA/cm². Αντίθετα, τα στρώματα επανασύνδεσης που ενσωματώνουν PEDOT:PSS ως HTL, εναποτεθειμένο πάνω σε στρώματα ITO (2 nm), IZO (2 nm) ή Ag (1 nm), εμφανίζουν χαμηλότερο

ρεύμα J_{SC} , κυρίως λόγω της παρασιτικής απορρόφησης του Ag και του PEDOT:PSS. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το βέλτιστο στρώμα επανασύνδεσης για τα πολυστρωματικά κελιά βασίζεται στο MoO_x/2PACz με ένα υπερλεπτό στρώμα ITO (2 nm) ή IZO (2 nm).

Τα φάσματα εξωτερικής κβαντικής απόδοσης (Εξ. 2) για τις 5 διαφορετικές περιπτώσεις στρώματος επανασύνδεσης φορέων, υπολογισμένα στα βέλτιστα ενεργά πάχη PVK (260 nm)/BHJ (100 nm) δείχνονται στο Σχ. 3. Τα θεωρητικά φάσματα αντιπροσωπεύουν το ιδανικό EQE υπό την έννοια ότι αγνοούν φαινόμενα παγίδευσης και επανασύνδεσης φορέων. Μαζί με τις θεωρητικές καμπύλες δείχνονται και οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις (πειραματική συνεργασία του έργου). Η συμφωνία είναι εξαιρετική, επιδεικνύοντας την επιτυχία της θεωρητικής μεθόδου σχεδιασμού, καθώς και την επιτυχή κατασκευή των πολυστρωματικών κελιών. Επίσης προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την φασματική συμπληρωματικότητα των PVK και BHJ στρωμάτων, απαραίτητη για την βέλτιστη αξιοποίηση του ηλιακού φάσματος αλλά και την εξισορρόπηση των επιμέρους παραγόμενων ρευμάτων.



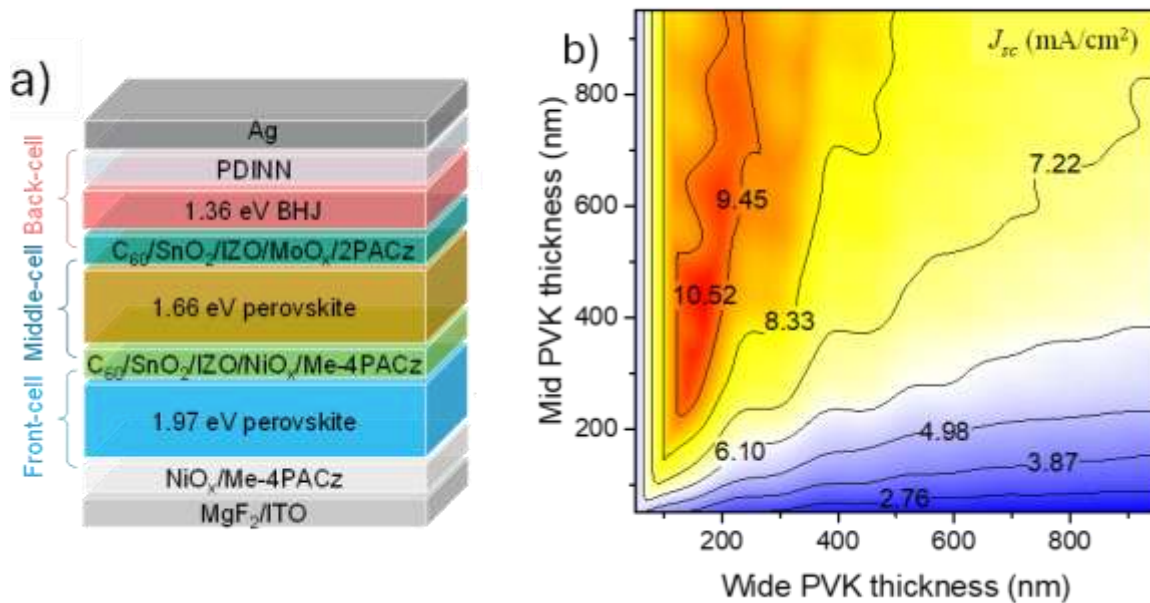
Σχήμα 3. Φάσματα υπολογισμένης (ιδανική) και πειραματικής εξωτερικής κβαντικής απόδοσης πολυστρωματικού συστήματος PVK(260 nm)/BHJ(100 nm) για 5 διαφορετικές στρώσεις επανασύνδεσης φορέων: a) IZO (2 nm)/MoO_x (10 nm)/2PACz, b) ITO (2 nm)/MoO_x (10 nm)/2PACz, c) Ag (1 nm)/PEDOT:PSS (25 nm), d) IZO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm) και e) ITO (2 nm)/PEDOT:PSS (25 nm).

Για την πολυστρωματική διάταξη που ενσωματώνει IZO (2 nm) και MoO_x ως ένωση επανασύνδεσης φορέων και ενεργά πάχη PVK (260 nm)/BHJ (100 nm), μπορούμε να προχωρήσουμε και σε πρόβλεψη της τελικής απόδοσης. Το μέγιστο (ιδανικό) ρεύμα που υπολογίζουμε είναι $J_{SC} = 15.5 \text{ mA/cm}^2$. Εφόσον τα

ενεργειακά χάσματα των BHJ και PVK είναι 1.36 eV και 1.79 eV αντίστοιχα, οι θεωρητικές μέγιστες τάσεις ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) είναι 1.487 V και 1.102 V, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις θεωρήσεις του μοντέλου Shockley-Queisser. Το άθροισμα αυτών δίνει μια θεωρητική μέγιστη V_{oc} ίση με 2.589 V. Επιπλέον, θεωρούμε ότι ο μέγιστος θεωρητικός συντελεστής πλήρωσης FF είναι 0.89 (ξανά από πίνακες του ορίου Shockley-Queisser. Υπό αυτές τις υποθέσεις, εκτιμούμε ότι η θεωρητική μέγιστη PCE της PVK/BHJ πολυστρωματικής ηλιακής κυψέλης με τη βελτιστοποιημένη δομή που προτείνουμε μπορεί να φτάσει το $PCE = J_{sc}V_{oc}FF = 36\%$. Στο πλαίσιο της πειραματικής συνεργασίας του έργου μετρήθηκε η συγκεκριμένη διάταξη με $PCE = 23.5\%$. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε $V_{oc} = 2.1$ V, $J_{sc} = 14.56$ mA/cm² και $FF=0.77$. Παρατηρούμε ότι το ρεύμα είναι εξαιρετικά κοντά στο θεωρητικά προβλεπόμενο μέγιστο, ενώ η τάση και ο συντελεστής πλήρωσης είναι μειωμένα κατά 20% και 15%, αντίστοιχα σε σχέση με την θεωρία. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι η μεθοδολογία βελτιστοποίησης και ο τελικός αρχιτεκτονικός σχεδιασμός της διάταξης είναι σωστός και ότι επιπλέον βελτίωση μπορεί να γίνει στην ηλεκτρική απόκριση (σε σειρά και διαρροής) της διάταξης και στην επιλογή υλικών ώστε να ευθυγραμμίζονται καλύτερα τα ενεργειακά επίπεδα των επιμέρους υλικών και να λαμβάνουμε μεγαλύτερη τάση στην έξοδο.

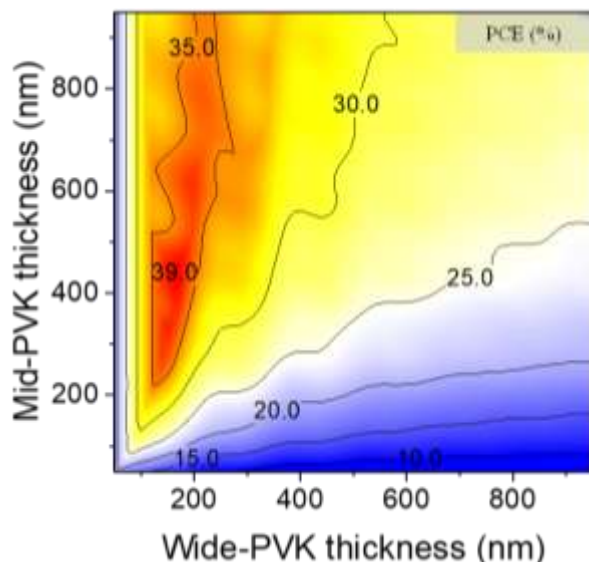
3.2 Βελτιστοποίηση ΦΒ τριπλού στρώματος PVK/PVK/BHJ

Σε μια δεύτερη προσπάθεια σχεδιασμού και βελτίωσης, μελετήθηκε πολυστρωματική διάταξη που αποτελείται από τρία ενεργά στρώματα, συγκεκριμένα PVK/PVK/BHJ, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 4a. Στην πρόσθια πλευρά είναι το στρώμα PVK με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (απορροφά τα μικρότερα μήκη κύματος το φάσματος), στην μέση το δεύτερο PVK μέσου ενεργειακού χάσματος, ενώ στο πίσω μέρος είναι το στρώμα BHJ με το μικρότερο ενεργειακό χάσμα (απορροφά τα μεγαλύτερα μήκη κύματος). Τα υπόλοιπα στρώματα (μεταφοράς φορτίου και επανασύνδεσης φορέων) επίσης απεικονίζονται στο Σχ. 4. Τα επιμέρους πάχη είναι: MgF₂ (140 nm), ITO (175 nm), NiOx (10 nm), C₆₀ (20 nm), SnO₂ (20 nm), IZO (2 nm), MoOx (10 nm), PDINN (5 nm), and Ag (100 nm). Στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις θα κρατήσουμε το πάχος του BHJ σταθερό στα 100 nm, σύμφωνα με το βέλτιστο που βρήκαμε στην προηγούμενη μελέτη διπλού στρώματος, και θα βελτιστοποιήσουμε τα πάχη των PVK1 και PVK2, έτσι ώστε τα τρία επιμέρους ρεύματα να είναι ίσα και μέγιστα.



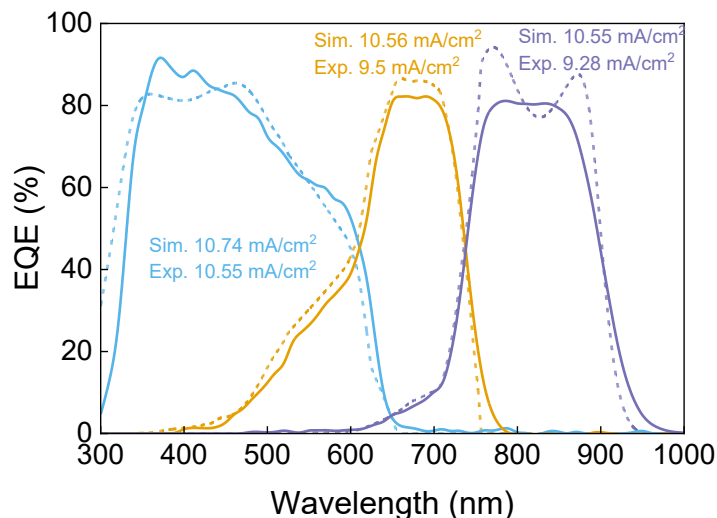
Σχήμα 4. (a) Σχηματική απεικόνιση της πολυστρωματικής διάταξης 3 ενεργών στρωμάτων. (b) Προσομοιωμένη ιδανική πυκνότητα ρεύματος (J_{sc}) ως συνάρτηση του πάχους των PVK ευρέος και μεσαίου ενεργειακού χάσματος, με την υπόθεση ότι το στρώμα BHJ είναι 100 nm.

Με την μέθοδο των πινάκων μετάβασης και μέσω της Εξ. 1, υπολογίζουμε το συνολικό ρεύμα (το μικρότερο από τα τρία επιμέρους). Τα αποτελέσματα δείχνονται στο Σχ. 4b, σαν συνάρτηση των παχών το πρόσθιου (“wide”) και του μεσαίου (“mid”) PVK. Οι οπτικές προσομοιώσεις δείχνουν ότι η πολυστρωματική διάταξη αποδίδει μέγιστη (ισορροπημένη) πυκνότητα ρεύματος $J_{sc}=10.5 \text{ mA/cm}^2$ όταν τα πάχη των εμπρόσθιων και μεσαίων απορροφητικών στρωμάτων PVK είναι 170 και 440 nm, αντίστοιχα. Η αντίστοιχη εκτιμώμενη απόδοση (PCE) των τριπλής ένωσης ηλιακών κυψελών ως συνάρτηση των παχών των περοβσκιτικών στρωμάτων, με ευρύ και μεσαίο ενεργειακό χάσμα, απεικονίζεται στο Σχήμα 5. Για την παραγωγή αυτού του χάρτη υποτέθηκαν θεωρητικές μέγιστες τιμές V_{oc} ίσες με 1.673 V (1.97 eV), 1.383 V (1.66 eV) και 1.102 V (1.36 eV) για τα υποκύτταρα ευρέος, μεσαίου και στενού ενεργειακού χάσματος, αντίστοιχα, βασισμένες σε καταγεγραμμένες τιμές του ορίου Shockley–Queisser για ηλιακές κυψέλες μονού συνδέσμου (σε παρένθεση το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα). Συνεπώς, υποθέτοντας μηδενικές απώλειες τάσης στο μονολιθικό αρχιτεκτονικό σχήμα, το μέγιστο θεωρητικό V_{oc} της τριπλής ένωσης θα ήταν 4.158 V. Επίσης, θεωρούμε ότι ο θεωρητικός μέγιστος FF περιορίζεται (καθορίζεται) από το οπίσθιο υποκύτταρο (λόγω του μικρότερου ενεργειακού χάσματος), προσδίδοντας μέγιστο θεωρητικό FF ίσο με 0.89. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες και τη δομή της συσκευής μας, εκτιμάται μια θεωρητική PCE που υπερβαίνει το 39%.



Σχήμα 5. Μέγιστη θεωρητική PCE ως συνάρτηση του πάχους των στρωμάτων PVK του εμπρόσθιου και μεσαίου υποκυττάρου.

Οι μετρήσεις σε κατασκευασμένο τριπλό κελί με την προτεινόμενη δομή και πάχη στρωμάτων έδειξαν $J_{SC} = 9.61 \text{ mA/cm}^2$ (θεωρητική 10.5 mA/cm^2), $V_{oc} = 3.31 \text{ V}$ (θεωρητική 4.158 V), $FF = 0.724$ (θεωρητική 0.89), και $PCE = 23.03\%$ (θεωρητική 39%). Όπως και στην περίπτωση της διπλής επαφής, επιτυγχάνεται πολύ καλή συμφωνία όσον αφορά το ρεύμα, επιδεικνύοντας την χρησιμότητα των θεωρητικών υπολογισμών. Αποκλίσεις προκύπτουν στην τάση (20%) και στον συντελεστή πλήρωσης (20%). Άξιο αναφοράς είναι επίσης τα φάσματα EQE της τριπλής ετεροεπαφής, που δείχνουν ότι τα εμπρόσθια, μεσαία και οπίσθια υποκύτταρα παράγουν επιμέρους τιμές J_{SC} ίσες με 10.55 mA/cm^2 , 9.5 mA/cm^2 και 9.28 mA/cm^2 , αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι το οργανικό υποκύτταρο περιορίζει την πυκνότητα ρεύματος της διάταξης (Σχήμα 6). Επιπλέον, η καλή συμφωνία μεταξύ των προσομοιωμένων και πειραματικών αποκρίσεων EQE της διάταξης επιβεβαιώνει την ακρίβεια των οπτικών προσομοιώσεων.



Σχήμα 6. Προσομοιωμένα (διακεκομμένες γραμμές) και πειραματικά (συνεχείς γραμμές) φάσματα EQE κάθε υποκυψέλης.

3.3 Ανάπτυξη και αξιολόγηση περοβσκιτικών λεπτών υμενίων για εφαρμογές σε διατάξεις πολλαπλών σταδίων (tandem cells).

Παράλληλα προχωρήσαμε στην ανάπτυξη περοβσκιτικών λεπτών υμενίων τύπου CsPbI₃ και CH(NH₂)₂Pb_{0.5}Sn_{0.5}I₃, τα οποία εναποτέθηκαν σε ETL τύπου m-TiO₂, σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα υμενία αυτά μελετήθηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες, καθώς αποτελούν υποσχόμενους υποψήφιους για την εφαρμογή σε διατάξεις tandem.

Στο πλαίσιο αυτό παρουσιάζονται τα πρώτα αποτελέσματα από την ανάπτυξη και αξιολόγηση περοβσκιτικών λεπτών υμενίων για εφαρμογές σε διατάξεις πολλαπλών σταδίων (tandem cells).

Σχετικά με την ανάπτυξη των περοβσκιτικών λεπτών υμενίων δομής CsPbI₃ και CH(NH₂)₂Pb_{0.5}Sn_{0.5}I₃ πάνω σε m-TiO₂ ETL, σε αμιγώς περιβαλλοντικές συνθήκες, και στη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων του συστήματος, με σκοπό την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών πολλαπλών σταδίων, ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία και λάβαμε τα παρακάτω αποτελέσματα.

Αρχικά παρασκευάστηκε το πρόδρομο διάλυμα περοβσκιτή δομής CsPbI₃ σε συγκέντρωση 1 M σε μίγμα διαλυτών DMF/DMSO (4:1), υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για τη σύνθεση του περοβσκιτικού υλικού χρησιμοποιήθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις CsI και PbI₂ σε στοιχειομετρική αναλογία (1:1). Το διάλυμα που προκύπτει είναι κίτρινο διαυγές, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 7**.



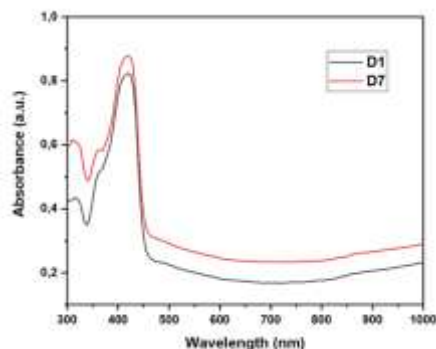
Σχήμα 7. Το πρόδρομο διάλυμα περοβσκίτη δομής CsPbI₃ σε DMF/DMSO σε αναλογία 4:1 v/v.

Στο **Σχήμα 8** παρουσιάζονται τα υμένια περοβσκίτη CsPbI₃ τα οποία κατασκευάστηκαν κάτω σε μεσοπορώδες ηλεκτρόδιο TiO₂. Για την κρυστάλλωση του υμενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του αντι-διαλύτη (anti-solvent), ενώ ακολούθησε θερμική ανόπτηση. Όπως παρατηρείται και στην εικόνα, δεν υπάρχουν αλλαγές στο χρώμα του υμενίου με την πάροδο του χρόνου κατά την αποθήκευσή τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.



Σχήμα 8. Υμένια περοβσκίτη δομής CsPbI₃ κατά την αποθήκευσή τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες 1^η ημέρα (αριστερά) και 7^η ημέρα (δεξιά).

Στο **Σχήμα 9** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (diffuse reflectance spectroscopy, DRS) για τα μήκη κύματος από 300-1000 nm. Όπως παρατηρείται, τα υμένια δεν παρουσιάζουν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στα οπτικά χαρακτηριστικά τους για το χρονικό διάστημα που μελετήθηκαν.



Σχήμα 9 Φάσματα DRS για τα περοβσκίτικα υμένια CsPbI₃ την 1^η ημέρα (D1) και 7^η ημέρα (D7).

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε το πρόδρομο διάλυμα περοβσκίτη δομής $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ σε συγκέντρωση 1 M σε μίγμα διαλυτών DMF/DMSO (4:1), υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε η στοιχειομετρική αναλογία $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}:\text{PbI}_2:\text{SnI}_2 = 1:0.5:0.5$. Επιπλέον, στο διάλυμα προστέθηκε 10 mol% SnF_2 ως αναγωγικό στοιχείο, για τον περιορισμό της οξειδωσης του Sn^{2+} σε Sn^{4+} . Παρόλα αυτά, ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, η έκθεση του SnI_2 σε ατμοσφαιρικές συνθήκες οδήγησε σε ταχεία μεταβολή του χρώματος των διαλυμάτων σε κόκκινο, γεγονός που υποδηλώνει την έναρξη της οξειδωσης του Sn^{2+} σε Sn^{4+} (βλ. **Σχήμα 10**). Ανάλογα με το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στο χρώμα του διαλύματος. Σε διαλύτη DMF, το διάλυμα εμφανίζεται πιο σκούρο κόκκινο, καθώς το DMF δεν συμπλοκοποιείται ισχυρά με το Sn^{2+} , προκαλώντας την ταχεία οξειδωσή του σε Sn^{4+} . Σε αντίθεση, στο σύστημα διαλυτών DMF/DMSO (4:1), το διάλυμα είναι πιο ανοιχτό κόκκινο, λόγω της παρουσίας του DMSO που συμπλοκοποιείται πιο ισχυρά με το Sn^{2+} σταθεροποιώντας τα ενδιάμεσα είδη στο διάλυμα. Ωστόσο, ακόμα και στην τελευταία περίπτωση, η οξειδωση του διαλύματος ήταν εμφανής.



Σχήμα 10. Τα πρόδρομα διαλύματα του περοβσκίτη δομής $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ σε DMF/DMSO (4:1) (αριστερά) και DMF (δεξιά).

Το **Σχήμα 10** παρουσιάζει φωτογραφίες από τα υμένια περοβσκίτη δομής $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ πάνω σε μεσοπορώδες ηλεκτρόδιο TiO_2 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα αποθήκευσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για την κρυστάλλωση του υμενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του αντι-διαλύτη (anti-solvent), ενώ ακολούθησε θερμική ανόπτηση (annealing). Για την οπτική μελέτη του υμενίου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DRS στην περιοχή 300-1000 nm.



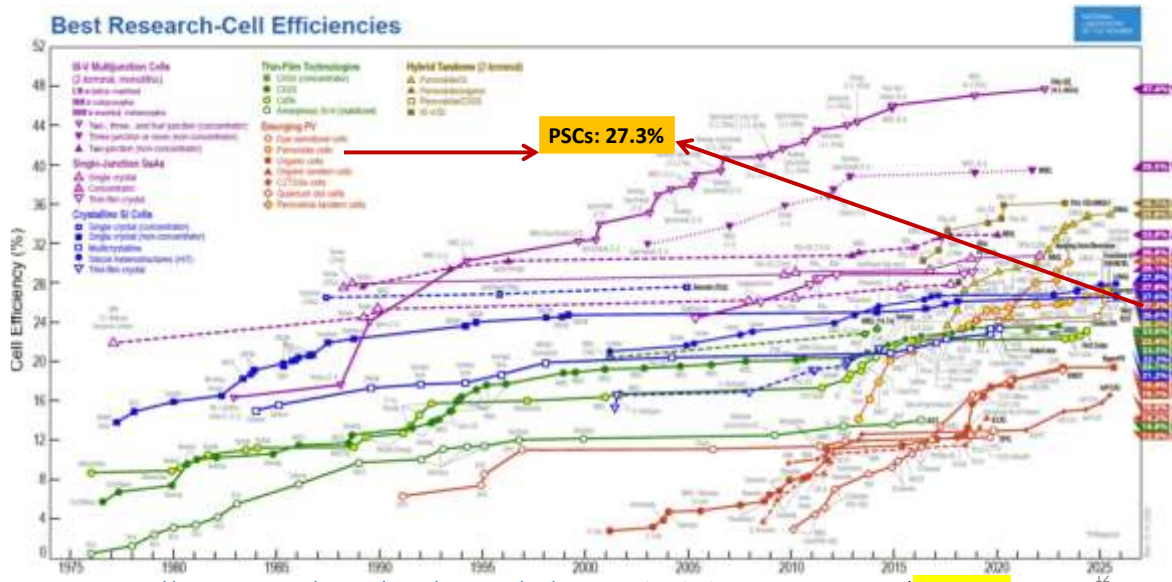
Σχήμα 11. Τα υμένια του περοβσκίτη $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$ σε μίγμα διαλυτών DMF/DMSO (4:1) την 1^η ημέρα (αριστερά), την 7^η ημέρα (κέντρο) και την 14^η ημέρα (δεξιά).

Στο **Σχήμα 9** παρουσιάζονται τα φάσματα DRS. Την 1^η ημέρα (D1), η απορρόφηση εκτείνεται από τα 300 έως τα 550 nm. Την 7^η ημέρα (D7), τόσο η απορρόφηση όσο και η ένταση αυτής αυξάνονται, ενώ το υμένιο αποκτά πιο έντονο και σκούρο πορτοκαλί χρώμα. Τέλος, την 14^η ημέρα (D14), δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στην απορρόφηση και την εμφάνιση του υμενίου. Οι μεταβολές στα φάσματα συνδέονται με την οξείδωση του Sn²⁺ σε Sn⁴⁺.

4. Συμπεράσματα



Photovoltaics: Conversion of Solar Energy to Electricity



Οι οπτικές προσομοιώσεις διπλής (PVK/BHJ) και τριπλής (PVK/PVK/BHJ) ετεροεπαφής αποδεικνύονται απαραίτητες για την ταυτοποίηση των βέλτιστων παχών των ενεργών υλικών και για την καθοδήγηση της κατασκευαστικής διαδικασίας και την σωστή ενσωμάτωσή τους στην πολυστρωματική διαμόρφωση. Με την εφαρμογή των βελτιστοποιημένων υποκυττάρων σε μια αρχιτεκτονική διπλής ένωσης πετύχαμε PCE=23.5% με $V_{OC}=2.1$ V, ενώ στην τριπλή ένωση πετύχαμε PCE=23.03% και $V_{OC}=3.31$ V, τιμές που συγκαταλέγονται στις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί για αυτές τις κατηγορίες συσκευών. Μελλοντικές προσπάθειες για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης πολυστρωματικών διατάξεων συμπεριλαμβάνουν την βελτίωση των στρωμάτων από άποψη τραχύτητας και ομοιογένειας (ώστε να είναι ακόμη πιο εύκολη η εισαγωγή τους σε πολυστρωματικές αρχιτεκτονικές), και η βελτιστοποίηση του τελικού στρώματος (BHJ στην περίπτωση μας) σε υλικό με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ώστε να διευρύνει το συνολικό διαθέσιμο φάσμα απορροφώντας φωτόνια ακόμα πιο βαθιά στην υπέρυθη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τέλος, η ανάπτυξη και αξιολόγηση περοβσκιτικών λεπτών υμενίων τύπου CsPbI₃ και CH(NH₂)₂Pb_{0.5}Sn_{0.5}I₃, έδειξε ότι τα περοβσκιτικά υλικά αποτελούν εξαιρετικούς υποψήφιους για την εφαρμογή σε διατάξεις πολλαπλών σταδίων (tandem cells), ειδικά στην περίπτωση που ξεπεραστούν τα



προβλήματα σταθερότητας τους σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Ακόμη καλύτερα αποτελέσματα αναμένονται στο συνδυασμό των τεχνολογιών περοβσκιτών και πυριτίου, όπου ήδη έχουν επιτευχθεί αποδόσεις μετατροπής ισχύος που στο εργαστήριο ξεπερνούν το 35% (https://www.nrel.gov/media/docs/libraries/pv/cell-pv-eff.pdf?sfvrsn=26e2254e_16).

