

University of Groningen

Device physics of colloidal quantum dot solar cells

Speirs, Mark Jonathan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2017

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Speirs, M. J. (2017). *Device physics of colloidal quantum dot solar cells*. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Het vinden van een schone en duurzame bron van energie als vervanger voor fossiele brandstoffen is noodzakelijk als men aan de toenemende energievraag wil blijven voorzien zonder de broekasgas-gedreven klimaatverandering te verergeren. Vanwege de grote hoeveelheid energie die de zon aan de aarde levert, is er veel interesse naar de ontwikkeling van zonne-energie in zowel de industrie als in de academische wereld. Op dit moment domineren kristal-lijne materialen zoals silicium de zonnecellen markt. Commerciële silicium zonnecellen bereiken momenteel module-efficiënties van 16 tot 18%. In het laboratorium is dat zelfs 25%, wat dichtbij de theoretische Shockley-Queisser limiet van 33% komt voor zonnecellen met een enkele halfgeleider in de actieve laag. Echter, de productie van extreem zuivere siliciumkristallen gaat gepaard met hoge energetische en financiële kosten, die de aanschaf van zonnecellen tot een grote investering maken en daarmee de verspreiding van zonne-energie belemmeren. Het is daarom wenselijk om een goedkopere productiemethode te vinden. Oplosbare halfgeleiders bieden een veelbelovend alternatief. Er is bijvoorbeeld al veel onderzoek gedaan naar halfgeleidende polymeren, en sinds kort is er veel interesse naar zogenaamde hybride perovskieten. Deze materialen kunnen echter alleen het zonlicht gebruiken dat een golflengte heeft kleiner dan $1\ \mu\text{m}$, waardoor een groot deel van het zonnenspectrum onbenut blijft. Ook zijn deze materialen heel gevoelig tegenover zuurstof en water, waardoor ze vooralsnog een korte levensduur hebben.

Colloïdale nanokristallen, ook wel quantum dots genaamd, gemaakt van loodsulfide (PbS QDs) hebben deze beperkingen niet en kunnen potentieel goedkope productiemethodes combineren met hoge efficiëntie en goede stabiliteit. Omdat ladingsdragers in de QDs zich opgesloten voelen, zijn hun energieniveaus afhankelijk van de grootte van de QD, en de niveaus kunnen worden aangepast door simpelweg de grootte van de QDs te veranderen. Hiermee

kan de absorptie worden afgestemd van het ultraviolet tot aan het nabije infrarood. Daarnaast kunnen QDs meerdere elektronen per foton genereren, waardoor potentieel de Shockley-Queisser limiet verbroken kan worden. Tenslotte kunnen de elektrische eigenschappen van QDs vanwege hun enorme oppervlakte/volume verhouding worden gemanipuleerd door de chemie van het QD oppervlak te controleren. De QDs worden in eerste instantie bedekt door lange vetachtige moleculen, die de QD stabiliseren en die oplosbaarheid in niet-polaire oplosmiddelen garanderen. Deze moleculen zijn echter elektrisch isolerend, en moeten vervangen worden door kortere moleculen voordat ze in elektronische apparaten gebruikt kunnen worden. Er bestaat een enorme verscheidenheid aan moleculen waarmee niet alleen de geleidbaarheid van de QDs bepaald kan worden, maar ook de positie van de geleidingsbanden ten opzichte van het vacuüm, en zelfs het zogenaamde Fermi energieniveau. Tegelijkertijd brengt het process van het vervangen van de moleculen imperfecties aan het QD oppervlak met zich mee, die nadelige elektronische toestanden introduceren. Het verwijderen van deze imperfecties is nog steeds een vraagstuk waar veel onderzoek naar wordt gedaan.

In deze scriptie onderzoeken we een aantal manieren waarmee PbS QD zonnecellen verbeterd kunnen worden, zowel door de structuur van de zonnecel te veranderen, als door de oppervlakchemie van de QD aan te passen.

In Hoofdstuk 2 ligt de focus op het efficiënt benutten van het zonnespectrum door middel van tandemzonnecellen met een nieuwe combinatie van organische en inorganische halfgeleiders als absorberende materialen. PbS QDs worden gebruikt als de eerste ‘subcel’ en een mengsel van het polymeer poly(3-hexylthiofeen) (P3HT) en de fullereenverbinding [6,6]-fenyl-C61-boterzure methyl ester (PCBM) als achterste subcel. De twee subcellen worden elektrisch verbonden door een nieuwe tussenlaag bestaand uit 1 nm aluminium en 5 nm wolframoxide, waarmee een open klemspanning (V_{OC}) van 0.92 V gehaald wordt. Dit geeft aan dat de tussenlaag effectief de elektronen van de PbS QDs en de gaten van de P3HT-PCBM lagen kan opvangen en laten recombineren. Vervolgens voeren we simulaties uit van de licht-distributie in tandemzonnecellen waar de P3HT wordt vervangen door een polymeer dat een kleinere bandkloof heeft en dus meer licht absorbeert, en in zonnecellen waarbij de volgorde van de twee subcellen is omgedraaid. Tandemzonnecellen met een kleine bandkloof polymeer als voorste subcel en PbS QDs als achterste subcel zijn het meest veelbelovend, en kunnen een maximale stroom (J_{SC}) leveren van 12 mA/cm².

In Hoofdstuk 3 onderzoeken we een nieuwe methode om imperfecties op de oppervlak van de PbS nanokristallen te verhelpen, die ‘energiekuilen’ veroorzaken waarin ladingsdragers recombineren. Deze energiekuilen verhinderen het splitsen van de quasi-Fermi niveaus, en leiden tot een lagere V_{OC} . In plaats van de gangbare aanpak van een chemische behandeling van een laag QDs, richten we ons op het passiveren van het oppervlak al tijdens de synthese van de QDs met een dun schil (0.1 nm) van cadmiumsulfide (CdS), dat een grotere bandkloof heeft dan PbS. Simpele Schottky diodes worden gebruikt om te eigenschappen van de PbS en PbS-CdS QDs te vergelijken. Zonnecellen met de CdS schil QDs laten een hogere V_{OC} zien dan zonnecellen met alleen PbS kernen. We laten zien dat dit effect niet wordt veroorzaakt door een grotere bandkloof, of door veranderende energieniveaus, maar door een lagere concentratie van energiekuilen. Vervolgens worden veldeffecttransistoren gemaakt van QDs mét en zonder CdS schil. In het n-type (elektronrijke) transportkanaal, wordt het passiverende effect van de CdS schil gekenmerkt door een verhoogde invloed van de gate spanning op de source-drain stroom. Dit geeft aan dat er minder energiekuilen zijn die het verschuiven van het Fermi niveau verhinderen. Dit effect is niet zichtbaar in het p-type (gat-rijke) transport kanaal, wat aangeeft dat met name de energiekuilen voor elektronen worden voorkomen door de CdS schil.

In Hoofdstuk 4 worden een aantal limiterende factoren van efficiënte PbS QD zonnecellen door middel van temperatuursafhankelijke metingen. De actieve laag in deze zonnecellen bestaat uit een laag n-type PbS omhuld door tetrabutylammonium iodide (TBAI), en een laag PbS omhuld met ethaan-dithiol (EDT), die minder n-type is, of zelfs p-type afhankelijk van de hoeveelheid oxidatie die de QDs zijn ondergaan. Titaniumoxide wordt aan de n-type kant gebruikt als elektrontransportlaag en molybdenumoxide fungeert aan de p-type kant als transportlaag voor gaten. De zonnecellen laten een indrukwekkende efficiëntie van 9.4% zien bij kamer temperatuur. Bij afkoeling van de zonnecellen tot 240 K stijgt de efficiëntie significant vanwege een verhoogde V_{OC} en ‘vulfactor’, en een ongeveer constante J_{SC} . De stijging van de V_{OC} kan teruggeleid worden naar een kleinere verzadigingsstroom bij negatieve spanning, die de pn-overgang model volgt. De mobiliteit van de ladingsdragers, gemeten aan de hand van diodes die slechts één soort ladingsdrager doorlaten, laat zien dat er sprake is van een dalende mobiliteit bij lagere temperatuur. Dit leidt tot een kleinere diffusie-afstand van de ladingsdragers, en toont aan dat zonnecellen met deze structuur nauwelijks afhankelijk zijn van

het difussieproces. Dit kan alleen als er in het actieve laag overal sprake is van een elektrisch veld dat het transport aandrijft. Berekeningen van het depletiegebied (het gebied waar zich geen meerderheidsladingsdragers bevinden) laat zien dat dit inderdaad het geval is, en dat dit gebied groter wordt na mate de temperatuur daalt, wat het elektrisch veld in de actieve laag versterkt de extractie van ladingsdragers helpt. Daarnaast is er bij lagere temperatuur een gunstige verschuiving van het depletiegebied naar de n-type kant, dat een grotere geleidbaarheid heeft, wat leidt tot een hogere vulfactor. Op basis van deze bevindingen voorspellen we dat het verhogen van de doteringsgehalte van het p-type PbS kan bijdragen aan een hogere efficiëntie bij kamertemperatuur.

Deze voorspelling wordt op de proef gesteld in Hoofdstuk 5. We tonen een nieuwe methode aan om lagen van EDT-bedekte QDs te doteren door ze bloot te stellen aan het zout natrium waterstofsulfide (NaHS). Door de verhouding van sulfide op het oppervlak van de nanokristallen te verhogen, verschuift het Fermi energieniveau richting de valentieband en wordt het materiaal meer p-type. Zonnecellen met dezelfde structuur als in Hoofdstuk 4 worden zowel gemaakt met ongedoteerde PbS QDs bedent met EDT, als met lagen die blootgesteld zijn aan een oplossing van NaHS in methanol. De gedoteerde zonnecellen hebben een hogere J_{SC} en een hogere vulfactor, wat leidt tot een absolute verhoging van de efficiëntie van 0.5%. Schottky diodes gemaakt met gedoteerde en ongedoteerde QDs worden vervolgens gebruikt om de dit verschijnsel te verklaren. Vergelijkbare ‘ideality factors’ en levensduren van ladingsdragers wijzen erop dat de recombinatieprocessen niet worden beïnvloed door het doteringsproces. Daarentegen laten gedoteerde Schottky zonnecellen een lagere J_{SC} zien. Dit kan veroorzaakt worden door een hogere doteringsconcentratie, wat bevestigd wordt door Mott-Schottky analyse. In de lagen behandeld met NaHS ligt de doteringsconcentratie meer dan drie keer hoger dan in de niet behandelde lagen. Een nog hogere concentratie leidt naar verwachting tot een verdere verbetering van de zonnecellen.