

# Роль металлических контактов в солнечных элементах на основе диоксида титана и ди-(изотиоцианат)-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилат)рутения(II)

© А.А. Логунов<sup>†</sup>, А.И. Машин, И.Ю. Строганов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 23 июля 2013 г. Принята к печати 20 августа 2013 г.)

Изготовлены фотоэлектрические ячейки на основе диоксида титана и ди-(изотиоцианат)-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилат)рутения(II) с электродами из титана и золота. Из анализа темновых и световых вольт-амперных характеристик делаются выводы о влиянии материала электрода на основные параметры солнечных элементов, такие как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания и КПД солнечных элементов.

## 1. Введение

Начиная с первых работ Гратцеля [1] солнечные элементы, на основе пористого оксидного полупроводника, сенсibilизированного органическим красителем, широко исследовались. Регулярно публикуемые оригинальные статьи и обзоры демонстрируют интерес широкого круга исследователей к этим преобразователям солнечной энергии. На сегодняшний день, КПД лабораторных образцов достигает 8–11%, принимая во внимание их низкую стоимость, простоту изготовления и возможность работы при рассеянном освещении, можно утверждать, что подобные солнечные ячейки способны составить серьезную альтернативу традиционным кремниевым преобразователям [2]. Однако, несмотря на обширные исследования, проводимые в течение последних двадцати лет, множество вопросов остаются нерешенными.

Большое значение, для эффективной работы этих элементов имеет транспорт зарядов через оксидный полупроводник к собирающему электроду. В качестве прозрачного электрода обычно используют оксид индия, легированный оловом (ITO) или фтором (IFO), или оксид олова, допированный фтором (FTO). Существенным недостатком этих материалов является низкая термическая стабильность, и зависимость проводящих свойств от способа получения и нанесения на подложку. В ряде работ [3,4] было показано, что на границе  $\text{TiO}_2$  — прозрачный электрод (ITO) возникает барьер Шоттки, препятствующий переходу электронов из полупроводника на электрод. Величина барьера Шоттки зависит от соотношения работ выхода материала прозрачного проводящего электрода и полупроводника. В данной работе мы изготовили солнечные элементы на основе пористого  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного комплексом ди-(изотиоцианат)-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилат)рутений(II) (N3) и оценили возможность замены электрода на основе ITO металлическим электродом и влияние материала электрода на эффективность работы солнечного элемента.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы и реактивы

Стекло с электропроводящим покрытием In-легированного  $\text{SnO}_2$  (ITO) с сопротивлением 100  $\Omega$ /квадрат. Диоксид титана в кристаллической форме анатаза наноразмерный порошок с размером частиц 25 нм (637254-50G Aldrich), буюксид титана (IV) (86910-1L Fluka), этилцеллюлоза (46080-250G-F Sigma-Aldrich), ди-(изотиоцианат)-бис-(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилат)рутений(II) (703206-250MG Aldrich), хлороплатиновая кислота  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (81080-1G Aldrich), бутанол-1 (чда, ГОСТ 6006-78) и ацетонитрил (чда) использовали без дополнительной очистки.

### 2.2. Напыление титановой плёнки на стеклянную подложку

Плёнки титана напыляли методом электронно-лучевого испарения в вакууме при температуре подложки 250°C на установке У1-А, на подложки из стекла размером 6 × 9 см. Толщина плёнки контролировалась по коэффициенту отражения, на установке СОЛАР, на длине волны 790 нм. Титановая плёнка становилась проводящей, когда коэффициент отражения переставал расти, и принимал некоторое постоянное значение (44%). Ориентировочная толщина полученных плёнок 800 нм.

## 3. Сборка солнечной ячейки

Пористый слой диоксида титана формировали, нанесением суспензии, полученной смешиванием 150 мг порошка  $\text{TiO}_2$ , 0,2 мл 1 М раствора буюксида титана (IV) в н-бутаноле и 0,5 мл 2,5% раствора этилцеллюлозы в н-бутаноле, методом „doctor blades“ на стекло с проводящим слоем ITO. После высушивания и отжига при температуре 500°C в течение 40 мин, подложку с пористым слоем выдерживали в  $3 \cdot 10^{-4}$  М растворе красителя № в смеси ацетонитрил: н-бутанол 1:1 в

<sup>†</sup> E-mail: E-mail: logunov@phys.unn.ru

течение 1.5 ч. Вторым электродом служила прозрачная стеклянная пластинка с проводящим слоем ИТО, покрытая слоем мелкодисперсной платины. Для этого 2% раствор гексахлороплатиновой кислоты в н-бутаноле наносили на стекло с ИТО и прокаливали при 300°C в течение 10 мин.

#### 4. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) солнечных элементов

Облучение образцов солнечных элементов проводили на имитаторе солнечного света Sol1A при интенсивности падающего света 100 мВт/см<sup>2</sup>. Вольт-амперные характеристики получали на измерителе параметров полупроводниковых приборов KEITHLEY 2420 SourceMeter.

#### 5. Результаты и обсуждение

Для исследования влияния материала электрода, находящегося в контакте с пористым слоем диоксида титана, на параметры солнечных элементов нами были собраны ячейки на ИТО, титане и золоте. Кроме того, мы предприняли попытки получить пористые слои диоксида титана на меди и никеле, однако уже на стадии отжига слоев стало ясно, что эти металлы не пригодны. Пористый слой диоксида титана на никелевом электроде разрушается после отжига. В случае с медью отжиг на воздухе при 450°C приводит к глубокому окислению поверхности меди и отслаиванию диоксида титана. Поэтому в дальнейшей работе мы отказались от использования меди и никеля в качестве материалов электрода и сконцентрировали свое внимание на титане и золоте.

В качестве материала для электрода, титан был выбран не случайно. Для образования омического контакта необходимо, чтобы работы выхода электрона из полупроводника и металла были близки. Так, для титана работа выхода находится в диапазоне 4.14–4.50 eV, а для TiO<sub>2</sub> 4.7 eV [5]. Кроме того, можно ожидать, что образование оксидной пленки на поверхности титана не будет оказывать существенного влияния на механические и электрофизические свойства границы Ti/TiO<sub>2</sub>.

Для оценки влияния материала электрода на производительность солнечного элемента мы проанализировали ВАХ, измеренные в различных условиях освещенности.

На рис. 1 представлены темновые вольт-амперные характеристики элементов с электродом из ИТО, титана и золота. Видно, что в области положительных напряжений ток в ячейках на ИТО и Ti начинает расти практически при одном и том же значении напряжения. Это соотносится с близкими размерами барьеров для обратного тока для ИТО и Ti. В области прямого тока (отрицательных напряжений) у образца на титане ток отсутствует. Это говорит об образовании барьера на границе раздела Ti/TiO<sub>2</sub>. В работе [6] сообщалось, что на

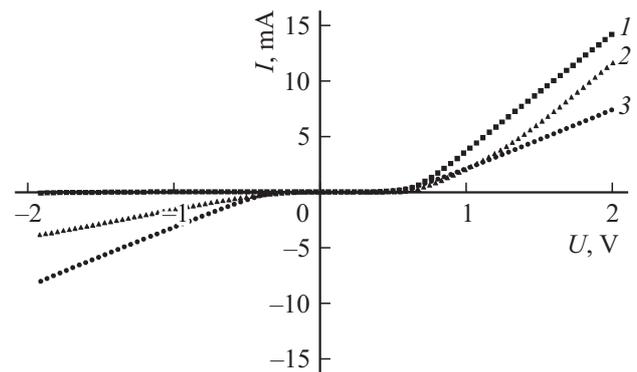


Рис. 1. ВАХ солнечных элементов на 1 — Ti, 2 — Au, 3 — ИТО без освещения.

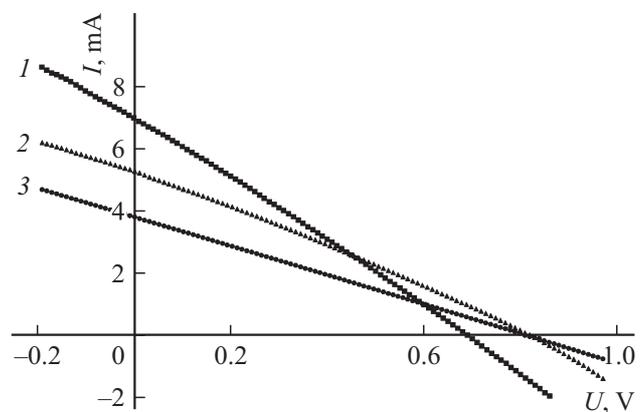


Рис. 2. ВАХ солнечных элементов с электродами из 1 — Ti, 2 — Au, 3 — ИТО при освещении.

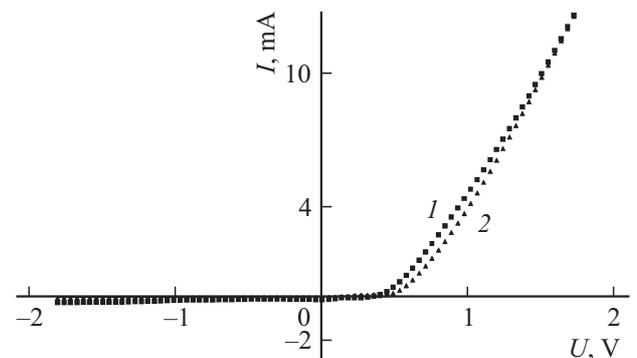


Рис. 3. ВАХ солнечного элемента на титане без красителя: 1 — в темноте, 2 — при освещении.

границе Ti/TiO<sub>2</sub> при отжиге происходит диффузия Ti в поверхностный слой TiO<sub>2</sub> и возникают промежуточные оксиды TiO<sub>x</sub>. В результате переход получается неоднородным, а контакт не омическим. Можно предположить, что эффективность элемента на титане должна быть ниже. Но из ВАХ, измеренных при освещении (рис. 2), видно, что ток короткого замыкания и КПД у элемента с титановым электродом примерно в 2 раза выше по сравнению со стандартным элементом на ИТО.

Характеристики солнечных элементов с разными материалами электрода

Материал электрода	$U$ , В	$I$ , мА	$FF$	кпд, %
ITO	0.72	3.7	0.25	0.22
Ti	0.69	7.2	0.25	0.40
Au	0.82	5.3	0.27	0.27

Примечание.  $FF$  — фактор заполнения.

Мы предположили, что возрастание тока обусловлено наличием разности потенциалов, возникающей при облучении светом границы металл–полупроводник. Чтобы проверить это предположение, мы измерили ВАХ элемента на титане без красителя, исключив разность потенциалов, обусловленную поглощением света красителем (рис. 3). Однако из характеристик, измеренных в темноте и при освещении, следует, что дополнительный потенциал на этой границе не возникает, поскольку характеристики в темноте и на свету почти идентичны. Следовательно, повышение эффективности можно объяснить только снижением сопротивления границы металл–полупроводник.

Чтобы оценить последовательное сопротивление ячеек мы провели измерение ВАХ при различной интенсивности освещения. Сопротивление определяется по тангенсу угла наклона линии, которая построена по точкам максимальной отдаваемой мощности при различной освещённости. Линия аппроксимирует точки по методу наименьших квадратов. Для образца с титановым электродом последовательное сопротивление ячейки составило 65.1  $\Omega$ , с электродом из ITO — 91.2  $\Omega$ .

Основные параметры всех солнечных элементов, полученные из световых ВАХ, сведены в таблицу. Элемент с электродом из золота показал средние характеристики. Скорее всего, это связано с малой толщиной слоя золота и наличием подслоя хрома, обладающего более высоким сопротивлением.

## 6. Заключение

Полученные нами результаты позволяют утверждать, что в солнечных элементах на основе диоксида титана и рутениевого красителя возможно применение таких металлов, как титан и золото, в качестве материала проводящего покрытия собирающего электрода вместо оксида индия–олова. Использование пленок титана и золота в качестве электродов приводит к возрастанию тока короткого замыкания и КПД солнечного элемента и не оказывает существенного влияния на напряжение холостого хода.

К сожалению, нам не удалось собрать солнечные элементы с электродами из меди и никеля ввиду того, что эти металлы не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях формирования

пористых слоев диоксида титана. Возможно, отжиг пористого слоя в инертной атмосфере позволит решить эту проблему, так как применение медных электродов в ячейках Гратцеля (Grätzel) является весьма заманчивым.

## Список литературы

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. *Chem. Rev.*, **110**, 6595, (2010).
- [3] H.J. Snaith, M. Grätzel. *Adv. Mater.*, **18**, 1910 (2006).
- [4] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn. *Nano Lett.*, **6** (4), 755 (2006).
- [5] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M.K. Nazceeruddin, M. Grätzel. *Thin Sol. Films*, **516**, 4613 (2008).
- [6] А.П. Болтаев, Т.М. Бурбаев, Г.А. Каложная, В.А. Курбатов, Н.А. Пенин. *ФТП*, **28** (9), 1569, (1994).

Редактор Т.А. Полянская

## The role of metal contacts in solar cells based on titanium dioxide and bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)

A.A. Logunov, A.I. Mashin, I.Y. Stroganov

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod  
603950 Nizhni Novgorod, Russia

**Abstract** Made photovoltaic cells based on titanium dioxide and bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) with titanium and gold electrodes. From the analysis of the dark and light current–voltage characteristics of the conclusions on the effect of the electrode material on the basic parameters of solar cells, such as the open-circuit voltage, short-circuit current and the efficiency of solar cells.