

Лазерное спекание нанопористой пленки TiO_2 на гибкой подложке для применения в солнечных элементах

© С.П. Малюков, А.В. Саенко, И.А. Кириченко

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета, 347928 Таганрог, Россия

E-mail: avsaenko@sfnedu.ru

(Получена 8 февраля 2016 г. Принята к печати 24 марта 2016 г.)

Рассматривается селективное лазерное спекание наночастиц пленки TiO_2 на пластиковой проводящей подложке для применения в гибких сенсibilизированных красителем солнечных элементах. Показано, что при лазерном спекании поглощенная энергия лазерного излучения способствует созданию электрического контакта между наночастицами TiO_2 , не повреждая пластиковую проводящую подложку. Выбор ближнего инфракрасного лазерного излучения (длина волны 1064 нм) обуславливает эффективность процесса лазерного спекания. Метод лазерного спекания способствует снижению рекомбинационных потерь в пленке TiO_2 и улучшению эффективности собирания зарядов, что может привести к увеличению коэффициента полезного действия данных солнечных элементов. К тому же эффективный метод лазерного спекания имеет большой потенциал для использования в рулонной технологии производства высокоэффективных гибких солнечных элементов.

1. Введение

Разработка гибких тонкопленочных солнечных элементов на металлических или пластиковых проводящих подложках является одной из основных тенденций современного развития фотоэлементов [1,2]. По сравнению с обычными „жесткими“ фотоэлементами, гибкие солнечные элементы обладают следующими преимуществами:

- малый вес и гибкость делают фотоэлементы более пригодными для портативных источников питания;
- способность принимать различные формы способствует развитию встраивания и размещения фотоэлементов на сложных поверхностях, таких как крыши зданий, фасады, а также одежда и аксессуары;
- совместимость с рулонной технологией приводит к дальнейшему укреплению преимуществ, связанного с низкой стоимостью и малым сроком окупаемости.

Сенсibilизированные красителем солнечные элементы (СКЭС) на основе TiO_2 являются одной из наиболее перспективных фотоэлектрических технологий, а возможность изготовления их на гибкой подложке привлекает все большее внимание [1–3]. В качестве гибкой подложки могут использоваться металлическая фольга или проводящие пластиковые пленки, такие как покрытый оксидом индия-олова (ITO) полиэтилентерефталат (PET) или покрытый ITO полиэтиленафталат (PEN). Металлические подложки для СКЭС имеют существенный недостаток, связанный с их непрозрачностью, который требует освещения фотоэлемента с тыльной стороны, приводя к нежелательному поглощению света противоелектродом и электролитом [4]. В данной работе основное внимание уделяется гибким проводящим пластиковым подложкам.

В настоящее время коэффициент полезного действия (кпд) гибких СКЭС на основе TiO_2 на пластиковых подложках составляет около 7–8% [1], что несколько

ниже, чем 11–12% [3] для „жестких“ СКЭС на FTO (оксид олова, легированный фтором)/стекле. Различия по кпд в основном связаны с невозможностью осуществления высокотемпературного спекания (450–550°C) наночастиц в пленке TiO_2 на пластиковой подложке, которое применяется для пленки TiO_2 на FTO/стекле. Процесс высокотемпературного спекания необходим для удаления органических добавок, содержащихся в пасте TiO_2 , наносимой на подложку, и достижения наилучшего электрического контакта между наночастицами TiO_2 [4]. Морфология спеченной нанопористой пленки TiO_2 (фотоэлектрод) существенно влияет на фотоэлектрические характеристики солнечного элемента, поскольку она служит источником большой удельной площади поверхности для сенсibilизирующих молекул красителя и средой переноса фотогенерированных электронов к коллекторному (собирающему) слою ITO или FTO [5–8]. Широко используемые пластиковые подложки ITO-PET или ITO-PEN выдерживают термическую обработку до 120 или 150°C [4]. При такой низкой температуре необходимы дополнительные технологические процессы, позволяющие улучшить электрический контакт между наночастицами TiO_2 . Для этого исследовались различные методы низкотемпературной обработки, такие как прессование, ультрафиолетовое озонирование, микроволновое спекание, химическое спекание и др. [1,4], которые были бы просты и эффективны для применения в рулонной технологии (roll-to-roll technology) промышленного производства.

В данной работе для получения нанопористой пленки TiO_2 на пластиковой проводящей подложке использовалось селективное лазерное спекание Nd:YAG-лазером с длиной волны 1064 нм. Предполагается, что применение быстрой лазерной обработки пленки TiO_2 позволит улучшить электрический контакт между наночастицами TiO_2 , не приводя к существенному уменьшению удель-

ной площади поверхности пленки TiO_2 и не повреждая гибкую ИТО/PEN подложку.

2. Методика эксперимента

Нанопористая пленка TiO_2 размером 0.5×0.5 см формировалась на поверхности ИТО/PEN (15 Ом/см^2) подложки методом нанесения пасты ракелем („doctor blade“ метод) [5,6,9]. Паста на основе TiO_2 без органического связующего вещества состояла из наночастиц TiO_2 (Degussa P25, средний диаметр частиц 25 нм) и этанола. Перед нанесением паста обрабатывалась на шаровой мельнице со скоростью вращения 500 об./мин. в течение 2 ч. После нанесения пленка TiO_2 сушилась в термощкафу при 120°C в течение 30 мин и спекалась лазерным излучением с длиной волны 1064 нм.

Выбор длины волны 1064 нм лазерного излучения существенно влияет на эффективность спекания пленки TiO_2 . В работах [10–12] показано, что при аналогичном лазерном спекании ультрафиолетовым (УФ) излучением (355 нм) лазерная энергия интенсивно поглощается лишь в очень тонком (100–200 нм) приповерхностном слое пленки TiO_2 , приводя к формированию плотного (не пористого) слоя. Данный слой препятствует адсорбции молекул красителя на поверхности наночастиц TiO_2 и проникновению раствора электролита в нанопористую структуру TiO_2 , что делает практически невозможным функционирование солнечного элемента. В свою очередь ближнее инфракрасное (ИК) излучение имеет большую оптическую глубину проникновения в пленку TiO_2 , приводя к более однородному и „мягкому“ эффекту спекания пленки по всей толщине (10–15 мкм) [4,6,13]. Это связано с физическими особенностями поглощения ближней ИК области спектра пленкой TiO_2 . Основным механизмом поглощения ИК излучения связан с энергетическими уровнями внутри запрещенной зоны TiO_2 , образованными кислородными вакансиями, и является относительно слабым по сравнению с межзонным поглощением фотонов УФ излучения [14].

В данной работе в качестве источника ближнего ИК лазерного излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер с длиной волны 1064 нм (длительность импульса 84 нс, частота следования импульсов 10 кГц, максимальная энергия в импульсе 110 мДж) универсальной лазерной установки LIMO 100-512/1064-U с компьютерным управлением. Пленка TiO_2 размещалась на трехкоординатном рабочем столике. Энергия в импульсе лазерного излучения устанавливалась на уровне 20 мДж [4,5]. Лазерный луч отклонялся с помощью сканера Scanlab и фокусировался 100 мм F-Theta линзой. Скорость сканирования в фокальной плоскости составляла 10 мм/с, а рабочее расстояние F-Theta линзы — 136.5 мм. Фокус лазерного луча находился на расстоянии 36.5 мм над пленкой TiO_2 . Площадь воздействия лазерного луча на поверхности пленки TiO_2 имела квадратное сечение со стороной 500 мкм. Процесс скани-

рования пленки TiO_2 лазерным излучением основан на возвратно-поступательном движении с повторяющейся длиной 5 мм и строчным интервалом 250 мкм (50% перекрытие лазерных пятен). Таким образом, для сканирования области размером 0.5×0.5 см потребовалось 11 с согласно приведенному выражению

$$t = \frac{\left(\frac{w}{dn} + 1\right)l + w}{V}, \quad (1)$$

где t — время сканирования, l — длина пленки, w — ширина пленки, d — диаметр лазерного пятна, n — перекрытие лазерных пятен, V — скорость сканирования.

Для сенсibilизации пленки TiO_2 на ИТО/PEN подложках выдерживались в 0.5 ммоль/л растворе красителя N719 в бутаноле и ацетонитриле (объем 1:1) в течение 20 ч при комнатной температуре [4–6].

Таким образом, были получены нанопористые пленки TiO_2 на поверхности ИТО/PEN подложки, обработанные и не обработанные лазерным излучением.

3. Экспериментальные результаты

Селективность лазерного спекания длиной волны 1064 нм пленки TiO_2 на ИТО/PEN подложке достигается за счет различного поглощения излучения в каждом слое. На рис. 1 представлены спектры пропускания структур PEN, ИТО/PEN и TiO_2 /ИТО/PEN, полученные с помощью спектрофотометра СФ-26. В отличие от слоев PEN и ИТО (поглощение 9.7 и 8.3%) пленка TiO_2 поглощает основную часть излучения на 1064 нм (28.5%), и, следовательно, наиболее высокая температура достигается непосредственно в пленке TiO_2 .

Исследование толщины и морфологии поверхности полученных пленок TiO_2 на ИТО/PEN пластиковой подложке проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Nova Nanolab 600.

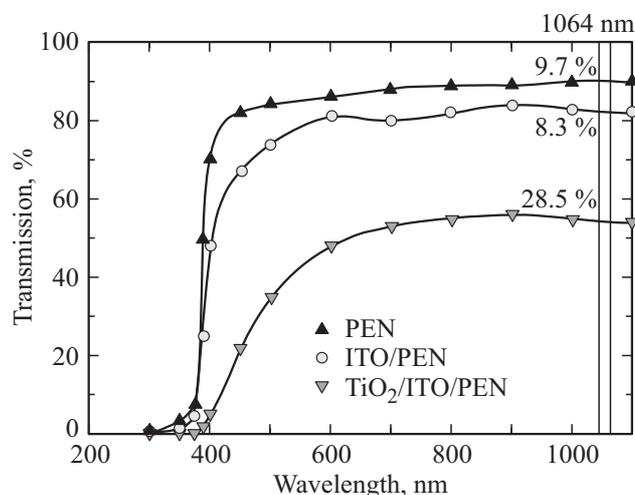


Рис. 1. Спектры пропускания структур PEN, ИТО/PEN и TiO_2 /ИТО/PEN.

На рис. 2, *a, b* представлены РЭМ-изображения толщины пленки TiO_2 на гибкой подложке до и после лазерного спекания, а также поверхность пленки TiO_2 после лазерного спекания. В результате исследований установлено, что в процессе лазерного спекания пленки TiO_2 длиной волны 1064 нм происходит уменьшение ее толщины, предположительно, за счет внутреннего уплотнения (усадки), связанного со снижением пористости пленки при нагреве лазерным излучением [6,13]. В данном случае использовалась паста TiO_2 без связующих веществ, таких как этилцеллюлоза или полиэтиленгликоль, поэтому изменение толщины не может быть связано с испарением органических веществ. Морфоло-

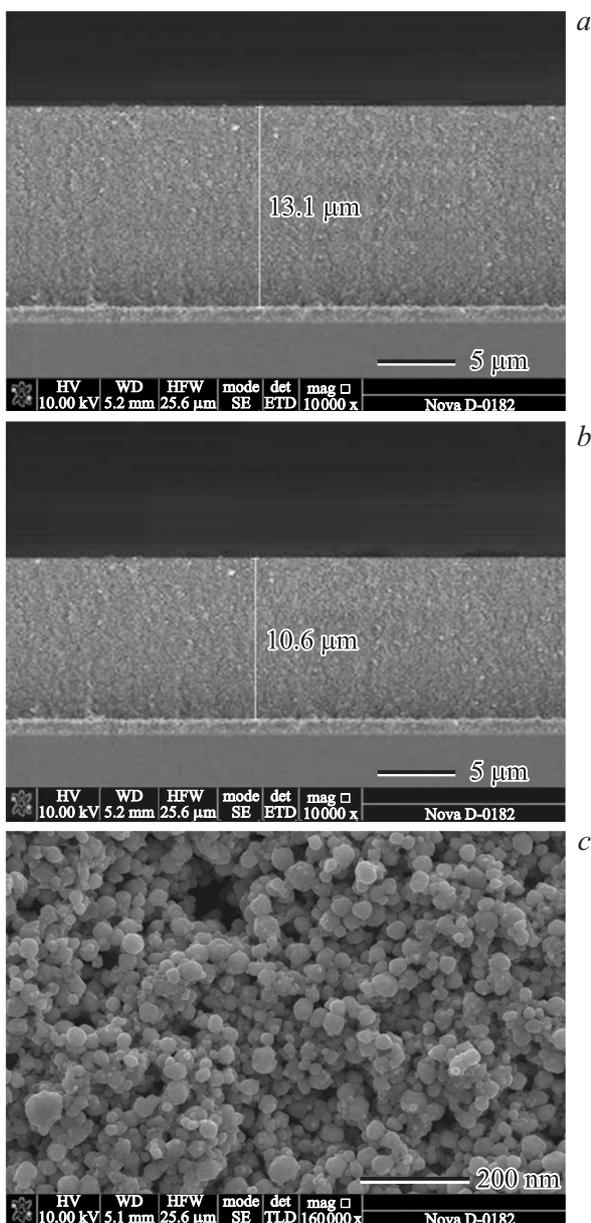


Рис. 2. РЭМ-изображения толщины пленки TiO_2 до (*a*) и после (*b*) лазерного спекания; морфология поверхности спекленной пленки TiO_2 (*c*).

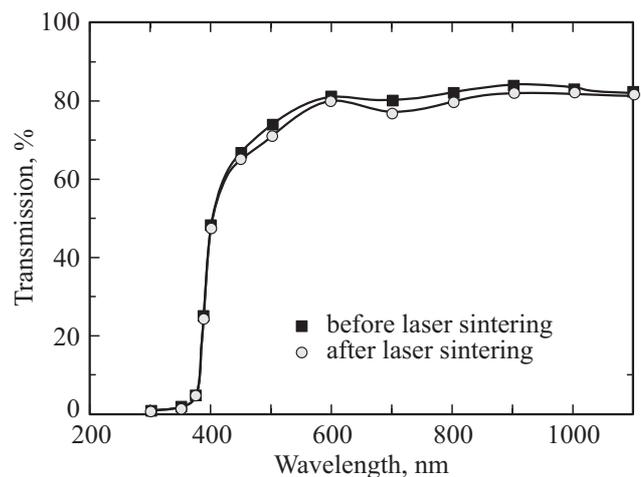


Рис. 3. Оптическая прозрачность ИТО/PEN подложки до и после лазерного спекания.

гия поверхности пленки TiO_2 после лазерного спекания не изменялась и по-прежнему состояла из первичных наночастиц диаметром порядка 20–30 нм (рис. 2, *c*), что необходимо для организации большой удельной площади поверхности пленки.

Из работ [7,8,15–17] известно, что уменьшение пористости пленки TiO_2 приводит к образованию между частицами дополнительных электрических контактов, способствующих переносу электронов в пленке TiO_2 и их эффективному собиранию слоем ИТО. Соответственно при лазерном спекании сопротивление рекомбинации становится больше, что свидетельствует о значительном снижении обратного переноса электронов через границу TiO_2 /электролит (увеличивается время жизни электронов в зоне проводимости TiO_2 и окисленного состояния компонента электролита [7]), а сопротивление переносу электронов становится меньше вследствие улучшения электрического контакта между наночастицами (возрастает коэффициент диффузии и диффузионная длина электронов в пленке [8,17]). При этом сопротивление переносу электронов лежит в основе последовательного сопротивления в фотоэлементе, а сопротивление рекомбинации — шунтирующего сопротивления. Таким образом, согласно однодиодной модели солнечного элемента, уменьшение последовательного сопротивления и увеличение шунтирующего сопротивления необходимы для улучшения фотоэлектрических характеристик солнечных элементов, в частности увеличения КПД.

После лазерного воздействия на ИТО/PEN пластиковую подложку ее параметры, такие как поверхностное сопротивление и оптическая прозрачность, оставались практически постоянными (рис. 3). Измерение спектров пропускания ИТО/PEN подложки осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-26. Величина поверхностного сопротивления также практически не изменялась и составляла до и после лазерного спекания 14.8 и 15.6 Ом/см² соответственно. Таким образом, лазерное

спекание длиной волны 1064 нм не приводит к повреждению пластиковой подложки.

Поскольку при лазерном спекании наблюдается уплотнение пленки TiO₂, связанное со снижением пористости, что может приводить к ухудшению поглощения солнечного излучения из-за недостаточного количества адсорбированных молекул красителя, необходимо исследовать спектры пропускания сенсibilизированной красителем пленки TiO₂ до и после лазерного спекания [5]. На рис. 4 показаны спектры пропускания сенсibilизированной красителем N719 пленки TiO₂ до и после лазерного спекания. Вследствие интенсивного поглощения молекулами красителя видимой области спектра (N719 поглощает излучение до 750 нм) пропускание сенсibilизированной пленки TiO₂ в видимой области практически отсутствует, как до, так и после лазерного спекания. Таким образом, сенсibilизированная красителем пленка TiO₂ после лазерного спекания показывают такое же пропускание, как и не спеченная пленка, что соответствует достаточному количеству адсорбированных молекул красителя на поверхности TiO₂ для эффективного поглощения солнечного излучения.

Влияние лазерного спекания на качественный и количественный состав пленки TiO₂ исследовался методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3. Полученные рентгеновские дифрактограммы пленок TiO₂ до и после лазерного спекания представлены на рис. 5. Известно [10], что наночастицы исходного порошка TiO₂ состоят из порядка 80% кристаллической фазы анатаза и 20% кристаллической фазы рутила. На дифрактограммах пленок TiO₂ присутствуют пики фазы анатаза при угле $2\theta = 25.4, 37.7, 47.9, 55.2^\circ$, соответствующие отражению рентгеновского излучения от плоскостей (101), (004), (200), (105) тетрагональной кристаллической структуры анатаза, и пики фазы рутила при угле $2\theta = 27.4, 36.5, 54.2^\circ$, соответствующие отражению от плоскостей (110), (101), (211) тетрагональной кристаллической структуры рутила [18,19].

Представленные результаты показывают увеличение фазы рутила в спеченной лазером пленке TiO₂, поскольку интенсивность пиков фазы анатаза в спеченной пленке практически аналогична интенсивности в неспеченной, а интенсивность пиков фазы рутила в спеченной пленке значительно возрастает. Таким образом, рентгеновский дифракционный анализ показал наличие фазового перехода анатаза в рутил в процессе лазерного спекания.

Количественный анализ фазового состава пленок TiO₂ (соотношение между фазами анатаза и рутила) определялся с помощью выражения [19]

$$w(A) = \frac{1}{1 + 1.265I_R/I_A} \times 100\%, \quad (2)$$

где $w(A)$ — процентное содержание фазы анатаза, I_R и I_A — интенсивности дифракционных пиков фаз рутила ($2\theta = 27.4^\circ$) и анатаза ($2\theta = 25.4^\circ$) соответственно.

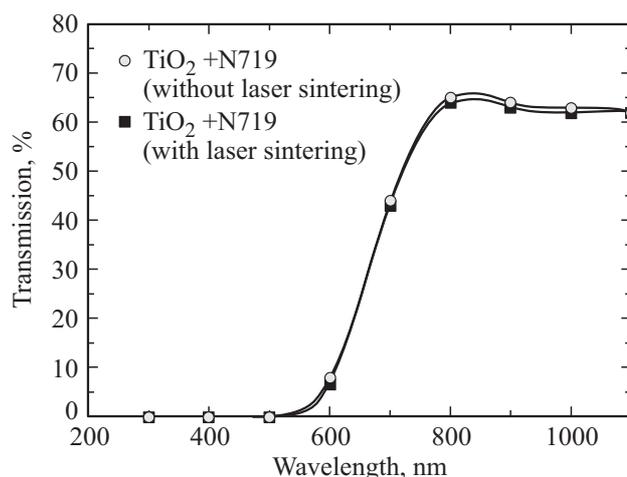


Рис. 4. Спектр пропускания сенсibilизированной пленки TiO₂ до и после лазерного спекания.

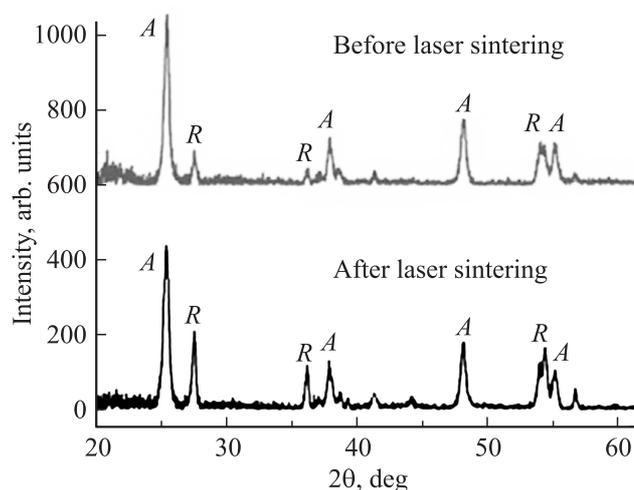


Рис. 5. Дифрактограммы пленок TiO₂ до и после лазерного спекания (A — пики фазы анатаза, R — пики фазы рутила).

Содержание кристаллической фазы анатаза в пленке TiO₂ после лазерного спекания сокращается от 79.8 до 68.7%, что также подтверждает наличие фазовых изменений в пленке TiO₂. При этом известно [3,18], что фазовый переход в пленке TiO₂ происходит только при температурах свыше 500–550°C при спекании пленки в муфельной печи в течение нескольких часов. Однако в данной работе фазовый переход был реализован в течение нескольких секунд с помощью лазерного спекания ближним ИК излучением (1064 нм), что свидетельствует о достижении температуры 500°C в пленке TiO₂. Кроме того, быстрый фазовый переход в результате лазерного спекания не приводит к росту размера наночастиц TiO₂ (рис. 2) и сохраняет высокое содержание молекул красителя на поверхности пленки TiO₂ (рис. 4). Высокая скорость и отсутствие негативных изменений в морфологии

пленки TiO_2 являются основными преимуществами метода селективного лазерного спекания.

4. Заключение

В данной статье исследовано применение селективного лазерного спекания при формировании пленки TiO_2 на проводящих пластиковых подложках для применения в высокоэффективных гибких СКЭС. Показано, что лазерное спекание позволяет эффективно спекать наночастицы пленки TiO_2 , не изменяя морфологию поверхности пленки TiO_2 и не приводя к повреждению пластиковой подложки. Лазерное спекание способствует улучшению электрического контакта между наночастицами TiO_2 за счет частичного фазового перехода анатаза в рутил, а также образованию большего количества путей для переноса электронов в пленке TiO_2 вследствие уменьшения ее пористости. Эффект возрастания температуры в пленке TiO_2 при лазерном спекании также приводит к очистке поверхности наночастиц TiO_2 за счет удаления некоторых нежелательных адсорбентов и оборванных связей в кристаллах TiO_2 , которые приводят к рекомбинационным потерям в солнечном элементе. К тому же лазерное спекание является быстрым процессом: эффективное время спекания резко сокращается с нескольких часов в муфельной печи до нескольких секунд. Таким образом, лазерное спекание потенциально может способствовать улучшению характеристик гибких СКЭС на основе TiO_2 . Данная технология обладает большим потенциалом для интеграции в рулонную технологическую линию производства высокоэффективных гибких СКЭС.

Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра „Лазерные технологии“, Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“, Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета (г. Таганрог).

Статья написана в рамках выполнения проекта ФЦП России № 14.587.21.0025. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58716X0025.

Список литературы

- [1] Choonghoe Kim, Seongsu Kim, Myeongkyu Lee. Appl. Surf. Sci., **270**, 462 (2013).
- [2] D. Shahrjerdi, S.W. Bedell, C. Bayram, C. Lubguban, K. Fogel, P. Lauro, J. Ott, M. Hopstaken, M. Gayness, D. Sadana. Adv. Energy Mater., **3**, 566 (2013).
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. Chem. Rev., **110**, 6595 (2010).
- [4] Liqun Ming, Huan Yang, Wenjun Zhang, Xianwei Zeng, Dehua Xiong, Zhen Xu, Huan Wang, Wei Chen, Xiaobao Xu, Mingkui Wang, Jun Duan, Yi-Bing Cheng, Jie Zhang, Qiaoliang Bao, Zhanhua Wei, Shihe Yang. J. Mater. Chem. A, **2**, 4566 (2014).
- [5] Jinsoo Lee, Junghwan Yoon, Minhea Jin, Myeongkyu Lee. J. Appl. Phys., **112**, 043 110 (2012).
- [6] Junghwan Yoon, Minhea Jin, Myeongkyu Lee. Adv. Mater., **23**, 3974 (2011).
- [7] Th. Dittrich, A. Ofir, S. Tirosh, L. Grinis, A. Zaban. Appl. Phys. Lett., **88**, 182 110 (2006).
- [8] Ashi Ofir, Snir Dor, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich, J. Bisquert. J. Chem. Phys., **128**, 064 703 (2008).
- [9] R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre. Chem. Soc. Rev., **40**, 5406 (2011).
- [10] Jonghyun Kim, Jinsoo Kim, Myeongkyu Lee. Surf. Coat. Technol., **205**, 372 (2010).
- [11] H. Kim, R.C.Y. Auyeung, M. Ollinger, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi, A. Piqu. Appl. Phys. A, **83**, 73 (2006).
- [12] G. Mincuzzi, L. Vesce, A. Reale, A. Di Carlo, T. M. Brown. Appl. Phys. Lett., **95**, 103 312 (2009).
- [13] S.P. Malyukov, A.V. Sayenko. J. Russian Laser Res., **34**, 531 (2013).
- [14] G. Mincuzzi, M. Schulz-Ruhtenberg, L. Vesce, A. Reale, A. Di Carlo, A. Gillner, T.M. Brown. Progr. Photovolt. Res. Appl., **22**, 308 (2014).
- [15] S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, I.V. Kulikova, Yu.V. Klunnikova. J. Phys.: Conf. Ser., **541**, 012 060 (2014).
- [16] С.П. Малуков, А.В. Саенко. Изв. ЮФУ. Техн. науки, **1**, 120 (2014).
- [17] Linyun Liang, Songyuan Dai, Linhua Hu, Fantai Kong, Weiwei Xu, Kongjia Wang. J. Phys. Chem. B, **110**, 12 404 (2006).
- [18] М.А. Пугачевский. Письма ЖТФ, **38** (7), 56 (2012).
- [19] Ming-Yi Pu, Jian Z. Chen. Mater. Lett., **66**, 162 (2012).

Редактор Г.А. Оганесян

Laser sintering of TiO_2 nanoporous film on the flexible substrate for solar cells application

S.P. Malyukov, A.V. Sayenko, I.A. Kirichenko

Institute of nanotechnologies,
electronics and equipment engineering
Southern Federal University,
347928 Taganrog, Russia

Abstract The article discusses the selective laser sintering of TiO_2 nanoparticle film on plastic conductive substrate for flexible dye-sensitized solar cells applications. It is shown that laser sintering the absorbed laser energy helps to create an electrical contact between the TiO_2 nanoparticles, without damage the plastic conductive substrate. The choice of the near-infrared laser source (wavelength 1064 nm) causes the efficiency of the laser sintering process. The method of laser sintering contribute to reduce recombination losses in the TiO_2 film and to improve charge collection efficiency that may increase solar conversion efficiency. In addition, an effective method of laser sintering has great potential for use in roll-to-roll manufacturing of highly efficient flexible solar cells.