

Двухконтактные тандемные солнечные элементы DSC/*c*-Si: оптимизация параметров фотоэлектрода на основе диоксида титана

© А.Б. Никольская, М.Ф. Вильданова, С.С. Козлов, О.И. Шевалеевский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334 Москва, Россия

E-mail: anickolskaya@mail.ru

(Получена 11 апреля 2017 г. Принята к печати 17 апреля 2017 г.)

Сконструированы и исследованы новые типы двухконтактных тандемных солнечных элементов на основе DSC/*c*-Si, в которых тонкопленочный солнечный элемент на основе сенсibilизированного красителем мезоскопического слоя диоксида титана (DSC) был соединен с солнечным элементом на основе кристаллического кремния (*c*-Si) по параллельной схеме. Измерены оптические и фотоэлектрические параметры отдельных элементов и тандемных элементов DSC/*c*-Si на их основе. Показано, что максимальное значение КПД фотопреобразования для тандемного солнечного элемента DSC/*c*-Si в условиях стандартного освещения AM1.5G (100 мВт/см²) было достигнуто при использовании в DSC фотоэлектрода на основе диоксида титана толщиной 3.5 мкм и составило 14.7%.

DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45325.8591

1. Введение

Солнечные элементы (СЭ) на основе сенсibilизированных красителем мезоскопических слоев диоксида титана или DSC (dye-sensitized solar cells) являются предметом многочисленных исследований и технологических разработок последнего десятилетия [1,2]. Основными преимуществами фотопреобразователей типа DSC являются простая технология изготовления, низкая стоимость и, что существенно, способность этого типа СЭ сохранять высокие КПД в условиях низкой и диффузной освещенности [3–5]. Повышенные результаты эффективности фотопреобразования в условиях стандартного освещения AM1.5G (100 мВт/см²) показали DSC, сконструированные на основе допированных слоев диоксида титана [6,7]. Рекордное значение эффективности в элементах данного типа составило 13% [8], что, однако, значительно уступает значениям КПД, достигнутым в СЭ на основе кремния (*c*-Si) или халькопирита (CIGS) [9].

Одним из направлений работ по повышению эффективности DSC является создание различных типов тандемных систем. Реализация простой схемы тандемного солнечного элемента (ТСЭ) на основе сочетания двух типов DSC с взаимодополняющими спектрами поглощения привела к несущественному повышению КПД элемента [10]. Более успешной оказалась идея создания ТСЭ, где DSC использовался в качестве верхнего СЭ в сочетании с нижним СЭ на основе CIGS [11].

Следует отметить, что в научной литературе по солнечной фотовольтаике слабо освещен вопрос эффективности различных типов СЭ в условиях низкой солнечной инсоляции и при диффузном освещении. При этом в реальных условиях эксплуатации СЭ и солнечных панелей, особенно в широтах средней и северной России, а также Европы, это имеет первостепенное значение при выборе оптимальных типов фотопреобразователей [12]. В связи с этим одной из наиболее оптимальных тандемных

схем, с нашей точки зрения, является тандемный СЭ, в котором верхний элемент адаптирован к эффективной работе в условиях низкой инсоляции. Перспективной конструкцией подобного ТСЭ является тандемный фотопреобразователь DSC/*c*-Si [13].

В последнее десятилетие в литературе по фотовольтаике тандемные элементы на основе DSC и органических СЭ принято подразделять на двухконтактные и четырехконтактные ТСЭ [14]. Первые представляют собой класс ТСЭ, в котором верхний и нижний элементы соединены параллельно или последовательно между собой и имеют на выходе два электрических контакта, во втором случае каждый из элементов снабжен независимыми электрическими выходами [15,16].

В нашей работе представлены результаты по конструированию и исследованию работы двухконтактного ТСЭ, в котором DSC и СЭ типа *c*-Si были соединены между собой по параллельной схеме. Использование при конструировании ТСЭ DSC с фотоэлектродами различной толщины и различной степенью оптического пропускания позволило оптимизировать конструкцию ТСЭ типа DSC/*c*-Si и получить максимальные значения КПД преобразования солнечной энергии в электрическую.

2. Методика эксперимента

2.1. Солнечные элементы типа DSC

В качестве подложек для конструирования DSC были использованы специальные стекла Solaronix размером 2 × 2 см с высоким оптическим пропусканием ($T > 80\%$), покрытые тонким проводящим слоем на основе оксида олова, допированного фтором (FTO) с проводимостью $\sim 10 \text{ Ом/см}^2$. Подложки предварительно были очищены в ультразвуковой ванне в растворе детергента, затем в растворах этанола и ацетона. Далее на них по известной ранее методике [6,17] с использованием

метода „медицинской бритвы“ тонким слоем наносилась паста TiO_2 с последующим отжигом в печи при 500°C в течение 30 мин. Для приготовления пасты использовался коммерческий порошок TiO_2 Degussa Aeroxide® P25 с преимущественным содержанием анатаза, который смешивался с терпинеолом, этилцеллюлозой и этанолом.

В результате были приготовлены три серии СЭ типа DSC на основе мезоскопических слоев TiO_2 различной толщины d ($d = 3.5, 6.1$ и 10.1 мкм) и рабочей площадью каждого $\sim 0.7 \times 0.7 \text{ см}^2$. Сенсibilизация фотоэлектродов проводилась в течение 24 ч в смеси ацетонитрила и трет-бутилового спирта в соотношении 1 : 1, содержащей краситель N719 (рутениевый комплекс сложной структуры) в концентрации 0.3 мМ [7]. В качестве платинового противоэлектрода использовалась стеклянная подложка, на которую методом распыления наносился раствор H_2PtCl_6 (2 мг Pt в 1 мл этанола) с последующим отжигом при 400°C в течение 15 мин [7]. При окончательной сборке СЭ типа DSC электрод и противоэлектрод накладывались друг на друга с последующей герметизацией по периметру с помощью пленки Surylin 1702. Далее пространство между электродами через заранее просверленные в противоэлектроде отверстия заполнялось электролитом (раствор AN-50 Iodolyte, Solaronix).

2.2. Конструирование TCЭ типа DSC/*c*-Si

На рис. 1 представлена блок-схема TCЭ типа DSC/*c*-Si, где в качестве верхнего элемента использовался DSC с варьируемой толщиной мезоскопического слоя TiO_2 , а в качестве нижнего — СЭ на основе *c*-Si размером 1.7×2.1 см. Образцы *c*-Si были любезно предоставлены исследовательской группой Г.Г. Унтлы из НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова.

Солнечные элементы в составе двухконтактной tandemной системы были электрически соединены между собой по параллельной схеме, а их плоскости были ориентированы нормально к направлению светового потока. TCЭ был смонтирован на общей стеклянной подложке, которая использовалась в качестве несущей конструкции. Чтобы в экспериментальных измерениях освещаемая область нижнего *c*-Si СЭ соответствовала рабочей площади DSC ($0.7 \times 0.7 \text{ см}^2$), поверх кремниевое образца накладывалась соответствующая маска.

2.3. Методы исследования

Исследование морфологии мезоскопического слоя TiO_2 и его толщины проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на установке FEI Helios NanoLab 660i (США).

Абсорбционные спектры для мезоскопических слоев TiO_2 , сенсibilизированных красителем N719, были получены на двулучевом UV-vis спектрофотометре Shimadzu 3600 с интегрирующей сферой ISR-3100 (Япония).

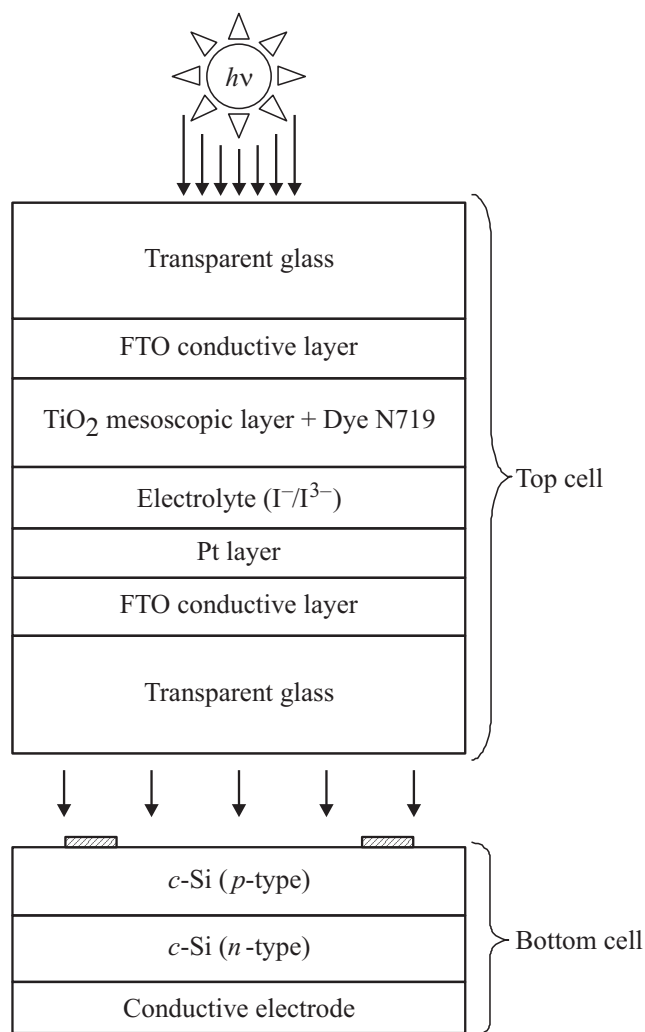


Рис. 1. Блок-схема двухконтактного TCЭ DSC/*c*-Si.

Исследование работы СЭ типа DSC и *c*-Si, а также TCЭ на их основе проводилось в условиях стандартного освещения AM1.5G с использованием солнечного имитатора Abet 10500 (Abet Technologies, США). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) записывались на универсальном анализаторе 4200-SCS (Keithley, США). Спектры квантовой эффективности СЭ, IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency), исследовались с использованием автоматизированной системы QEX10 (PV Measurements, США) в диапазоне длин волн 300–1200 нм.

3. Экспериментальные результаты

Согласно данным SEM значение толщины нанесенных на проводящие подложки мезоскопических слоев TiO_2 (d) для трех серий приготовленных образцов составило 3.5, 6.1 и 10.1 мкм соответственно. На рис. 2 в качестве примера приведена микрофотография по-

перечного среза фотоэлектрода TiO₂ с $d = 6.1$ мкм. Полученные мезоскопические слои характеризовались однородностью и отсутствием дефектов.

На рис. 3 приведены оптические спектры пропускания для мезоскопических слоев TiO₂, сенсibilизированных красителем N719. Степень поглощения света в них была пропорциональна толщине электрода. Максимальная абсорбция наблюдалась при толщине слоя $d = 10.1$ мкм.

На основании полученных данных по пропусканию и отражению в приготовленных слоях TiO₂, следуя описанной ранее методике [18], были рассчитаны коэффициенты поглощения, из спектральных зависимостей которых были вычислены значения ширины запрещенной зоны (E_g) для слоя TiO₂. Полученное значение составило величину 3.06 эВ, которая не зависела от толщины слоя TiO₂, что хорошо согласуется с литературными данными [18].

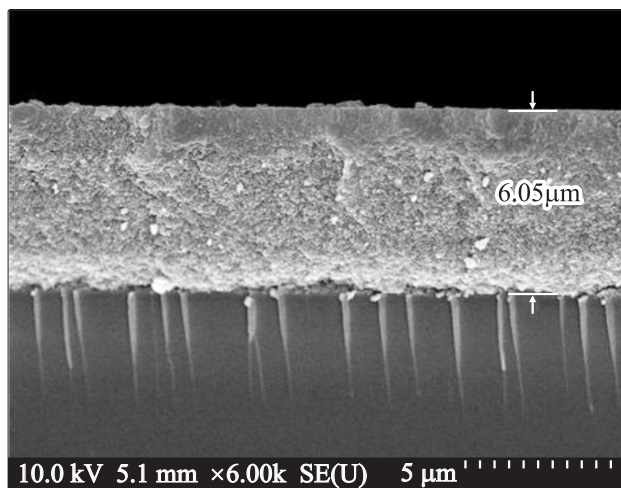


Рис. 2. Электронная микрофотография поперечного среза мезоскопического слоя TiO₂ толщиной 6.1 мкм, нанесенного на подложку с проводящим FTO покрытием.

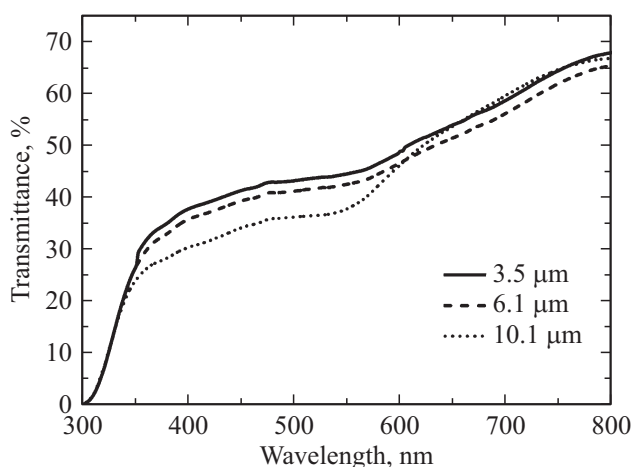


Рис. 3. Спектры оптического пропускания сенсibilизированных красителем N719 мезоскопических слоев TiO₂ различной толщины.

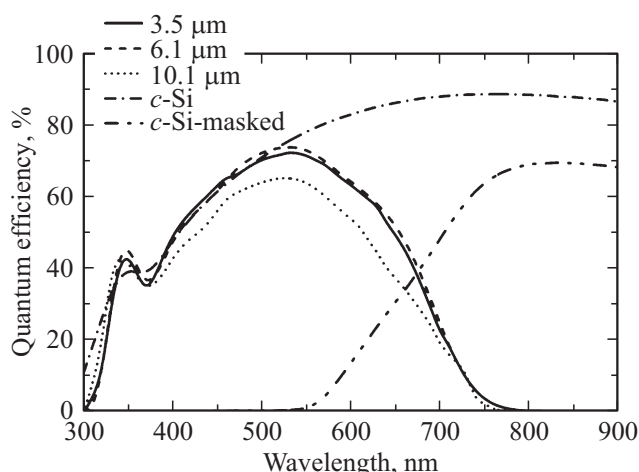


Рис. 4. Спектральные характеристики внешней квантовой эффективности СЭ на основе DSC с различной толщиной мезоскопического слоя TiO₂, а также для СЭ c-Si и c-Si-masked.

После сборки образцов DSC для каждого из сконструированных СЭ были получены спектры IPCE, записаны зависимости ВАХ и вычислены значения эффективности преобразования.

На рис. 4 представлены спектральные зависимости внешней квантовой эффективности для образцов DSC с различной толщиной мезоскопического слоя TiO₂. Квантовая эффективность в СЭ типа DSC существенно образом не зависела от толщины мезоскопического слоя TiO₂; некоторое снижение наблюдалось только для слоя TiO₂ с $d = 10.1$ мкм. Для сравнения на рис. 4 приведены также спектральные характеристики IPCE для СЭ на основе c-Si и для c-Si-masked, где элемент c-Si освещался через DSC с толщиной TiO₂ $d = 3.5$ мкм. Видно, что наиболее эффективное фотопреобразование в DSC происходит в интервале длин волн от 400 до 600 нм, тогда как в кремниевом СЭ максимальная квантовая эффективность наблюдается в диапазоне 500–900 нм. Таким образом, сочетание СЭ на основе мезоскопических слоев TiO₂ и c-Si позволяет максимально утилизировать спектральную область видимого света.

Фотоэлектрические параметры для СЭ DSC и ТСЭ DSC/c-Si с различной толщиной мезоскопического слоя TiO₂: (1) — 3.5, (2) — 6.1, (3) — 10.1 мкм, а также для СЭ c-Si и c-Si-masked

	J_{SC} , mA/cm ²	V_{OC} , В	FF	η , %
DSC (1)	17.69	0.785	0.53	7.4
DSC (2)	20.23	0.785	0.54	8.6
DSC (3)	15.22	0.790	0.55	6.6
c-Si	37.83	0.545	0.61	12.6
c-Si-masked	23.90	0.530	0.60	7.6
DSC (1)/c-Si	40.88	0.580	0.62	14.7
DSC (2)/c-Si	38.67	0.575	0.62	13.8
DSC (3)/c-Si	28.51	0.580	0.61	10.1

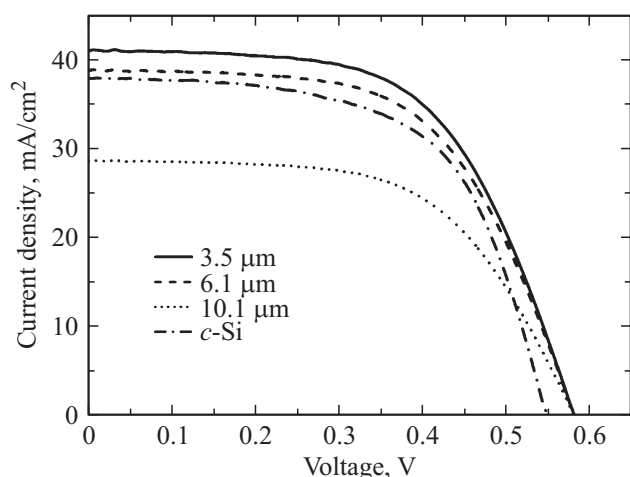


Рис. 5. ВАХ для ТЭС DSC/*c*-Si с различной толщиной мезоскопического слоя TiO₂ и для СЭ *c*-Si.

ВАХ и значения КПД, полученные для СЭ типа DSC и *c*-Si, а также для ТЭС типа DSC/*c*-Si, представлены на рис. 5 и в таблице соответственно. КПД фотопреобразования η (%) рассчитывался по известной формуле [19]:

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{IN}} \cdot 100\%,$$

где J_{SC} — плотность тока короткого замыкания, V_{OC} — напряжение холостого хода, FF — коэффициент заполнения, P_{IN} — интенсивность освещения.

Как видно из таблицы, для DSC с толщиной TiO₂ $d = 6.1$ мкм фотоэлектрические параметры достигают максимальных значений, в то время как в DSC с $d = 10.1$ мкм они минимальны. Последнее может свидетельствовать о небольшой, сравнимой с величиной d , длине диффузии носителей заряда через слой полупроводника [20]. Поведение спектров IPCE для всех образцов DSC было практически идентичным (рис. 4), из чего можно сделать вывод о том, что процесс диффузии носителей заряда из объема мезоскопического слоя TiO₂ к проводящей подложке является основным фактором, лимитирующим работу СЭ рассматриваемого типа. Следует заметить, что для толщины мезоскопического слоя полупроводника в DSC $d = 3.5$ мкм величины токов оказались ниже, чем при $d = 6.1$ мкм. Это обусловлено тем, что в первом случае в объеме слоя TiO₂ в процессе сенсibilизации абсорбируется меньшее число молекул красителя, ответственных за поглощение квантов света. Таким образом, в DSC элементе ($d = 6.1$ мкм) реализуется оптимальное соотношение толщины слоя фотоэлектрода, что позволяет получить максимальные значения эффективности в тандемном двухконтактном элементе DSC/*c*-Si.

Все три серии образцов DSC с различной толщиной мезоскопического слоя TiO₂ были использованы в качестве верхних элементов при конструировании ТЭС в сочетании *c*-Si. ВАХ, приведенные на рис. 5, показывают,

что во всех случаях, кроме DSC с $d = 10.1$ мкм, применение тандемной схемы позволяет значительно повысить токи короткого замыкания. Величины напряжения холостого хода при этом практически не меняются.

Приведенные на рис. 5 и в таблице данные показывают, что при освещении образцов светом с интенсивностью 100 мВт/см² наиболее высокие значения КПД фотопреобразования (14.7%) в ТЭС были достигнуты при сочетании кремниевого СЭ с DSC, у которого толщина мезоскопического слоя TiO₂ $d = 3.5$ мкм. При этом ТЭС, сконструированный с использованием наиболее эффективного DSC ($d = 6.1$ мкм), показал меньшее значение КПД (13.8%). Последнее обусловлено абсорбционными характеристиками верхнего элемента: чем меньше толщина поглощающего слоя в СЭ типа DSC, тем больше света доходит до нижнего элемента на основе *c*-Si (см. рис. 3).

Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что эффективность фотопреобразования света в электричество в ТЭС типа DSC/*c*-Si существенно зависит не только от КПД верхнего элемента, но и от его оптических характеристик. В рассмотренном случае определяющим параметром является толщина фотоэлектрода на основе TiO₂ в DSC, оптимизация которой позволяет получить максимальные значения эффективности тандемного фотопреобразователя.

4. Заключение

Были сконструированы и исследованы новые типы двухконтактных ТЭС на основе сочетания солнечных элементов типа DSC и *c*-Si. Представлены спектры квантовой эффективности отдельных СЭ и вольт-амперные характеристики изготовленных ТЭС, полученные в условиях стандартного освещения AM1.5G. Оптимизация толщины мезоскопического слоя TiO₂ в DSC, которая в данном случае составила 3.5 мкм, позволила достичь максимального значения КПД в тандемном фотопреобразователе DSC/*c*-Si, равного 14.7%. Полученные результаты указывают на перспективность конструирования ТЭС с использованием DSC в качестве верхнего элемента: технологически простое изменение толщины мезоскопического слоя позволяет регулировать интенсивность потока солнечного излучения, достигающего до нижнего СЭ тандемной структуры.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, гранты № 16-08-00620, 16-29-06416.

Список литературы

- [1] M. Grätzel. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., **4** (2), 145 (2003).
- [2] O. Shevaleevskiy. Pure Appl. Chem., **80** (10), 2079 (2008).
- [3] B.E. Hardin, H.J. Snaith, M.D. McGehee. Nature photonics **6**, 162 (2012).

- [4] K.G. Reddy, T.G. Deepak, G.S. Anjusree, S. Thomas, S. Vadukumpully, K.R.V. Subramanian, S.V. Nair, A.S. Nair. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 6838 (2014).
- [5] M.F. Vildanova, A.B. Nikolskaia, S.S. Kozlov, O.I. Shevaleevskiy. *J. Phys. Conf.*, **643**, 012106 (2015).
- [6] N. Tsvetkov, L. Larina, O. Shevaleevskiy, B.T. Ahn. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **20**, 904 (2012).
- [7] S. Kozlov, A. Nikolskaia, L. Larina, M. Vildanova, A. Vishnev, O. Shevaleevskiy. *Phys. Status Solidi A*, **213** (7), 1801 (2016).
- [8] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. *Nat. Chem.*, **6**, 242 (2014).
- [9] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, A.W.Y. Ho-Baillie. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **25**, 3 (2017).
- [10] M. Durr, A. Bamedi, A. Yasuda, G. Nelles. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (17), 3397 (2004).
- [11] P. Liska, K.R. Thampi, M. Graetzel, D. Bremaud, D. Rudmann, H.M. Upadhyaya, A.N. Tiwari. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203103 (2006).
- [12] C. Cornaro, S. Bartocci, D. Musella, C. Strati, A. Lanuti, S. Mastroianni, S. Penna, A. Guidobaldi, F. Giordano, E. Petrolati, T.M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **23**, 215 (2015).
- [13] Заявка на патент № 2013120153 от 06.05.2013.
- [14] G. Dennler, N.S. Sariciftci, C.J. Brabec. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (The Netherlands, Elsevier Ltd., 2010) p. 1.
- [15] C.D. Bailie, M.G. Christoforo, J.P. Mailoa, A.R. Bowering, E.L. Unger, W.H. Nguyen, J. Burschka, N. Pellet, J.Z. Lee, M. Grätzel, R. Noufi, T. Buonassisi, A. Salleo, M.D. McGehee. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 956 (2015).
- [16] T. Duong, N. Lal, D. Grant, D. Jacobs, P. Zheng, S. Rahman, H. Shen, M. Stocks, A. Blakers, K. Weber, T.P. White, K.R. Catchpol. *IEEE J. Photovolt.*, **6**, 679 (2016).
- [17] N. Tsvetkov, L. Larina, O. Shevaleevskiy, B.T. Ahn. *Energ. Environ. Sci.*, **4**, 1480 (2011).
- [18] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
- [19] A. Luque, S. Hegedu. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2003) p. 92.
- [20] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5552 (1994).

Редактор Г.А. Оганесян

Two-terminal tandem solar cells DSC/*c*-Si: optimization of TiO₂-based photoelectrode parameters

A.B. Nikolskaia, M.F. Vildanova, S.S. Kozlov, O.I. Shevaleevskiy

Institute of Biochemical Physics,
Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russia

Abstract New types of two-terminal tandem solar cells DSC/*c*-Si in which mesoscopic dye-sensitized solar cell (DSC) was connected in parallel with a silicon crystalline (*c*-Si) solar cell, were developed and investigated. We have measured the optical and photovoltaic parameters for both the individual and the fabricated tandem DSC/*c*-Si solar cells. It was shown that the highest efficiency of 14.7% for the tandem DSC/*c*-Si solar cell under standard AM1.5G illumination conditions was achieved for DSC based on 3.5 μm thick titanium dioxide photoelectrode.