

Н.Х. ИБРАЕВ

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЯЧЕЙКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан  
E-mail: niazibrayev@mail.ru

*The nanomaterials technology for the fabrication of solar cells based on oxide semiconductors, organic dyes, metal nanoparticles and perovskites is optimized. Using localized plasmon effect increases the efficiency of solar cells.*

В настоящее время солнечная энергетика является одной из наиболее активно развивающихся отраслей электроэнергетики. Энергия солнца доступна всем, бесплатна, практически неисчерпаема, а процесс её преобразования в электрическую энергию не оказывает негативного влияния на окружающую среду. Однако на сегодняшний день солнечная энергетика, преимущественно на основе кремния, занимает менее 1% в общемировом балансе производимой электроэнергии. Это связано со сложной технологией изготовления и высокой стоимостью кремниевых солнечных элементов, что препятствует их широкому использованию.

Новое поколение тонкопленочных солнечных ячеек на основе оксидных полупроводников и органических красителей (DSSC), органические солнечные батареи на основе полимерных полупроводников, перовскитные ячейки обладают перспективой удешевления вырабатываемой электроэнергии и упрощения производства.

### *Сенсибилизированные красителем солнечные ячейки*

Одним из перспективных видов солнечных преобразователей являются сенсибилизированные красителем солнечные ячейки (DSSCs). Технология изготовления DSSCs намного проще и дешевле по сравнению с солнечными ячейками на основе p-n перехода в кремнии. На сегодняшний день эффективность DSSCs достигла значения 11,6%.

Высокие значения КПД DSSCs были достигнуты при использовании в качестве полупроводника диоксида титана. Электронное строение и структура энергетических зон кристаллического  $\text{TiO}_2$  подробно изучены и приведены в работах [1–3]. Диоксид титана имеет широкую запрещенную зону и его фотокаталитические свойства начинают проявляться при его облучении в ультрафиолетовой области спектра. Часто это является ограничивающим фактором при его практическом использовании. В этой связи становится важным проведение исследований, направленных на усиление фотостимулированных электронных процессов в функциональных материалах на основе диоксида титана. Одним из способов усиления фотокаталитических и фотовольтаических свойств наноматериалов на основе диоксида титана является использование локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) НЧ металлов [4, 5].

Интересным решением является создание наносистем со структурой «ядро (Ag)–оболочка (TiO<sub>2</sub>)». Такая геометрическая конструкция может быть использована в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках [5, 6]. Полупроводниковая оболочка позволит защитить НЧ металла от окисления, а плазмонное ядро может увеличить поглощение света молекулами красителя, сорбированных на поверхности TiO<sub>2</sub>.

Для синтеза полупроводниковой оболочки из диоксида титана были использованы свежеприготовленные коллоидные растворы НЧ серебра. Для получения структур Ag–TiO<sub>2</sub> с разной толщиной оболочки изменялась концентрация ТПР в растворе. Измерения оптической плотности в ультрафиолетовой области спектра, где поглощает диоксид титана [7, 8], показали, что с увеличением концентрации ТПР в растворе происходит рост интенсивности поглощения, что свидетельствует об образовании TiO<sub>2</sub> (рисунок 3, кривые 2–4).

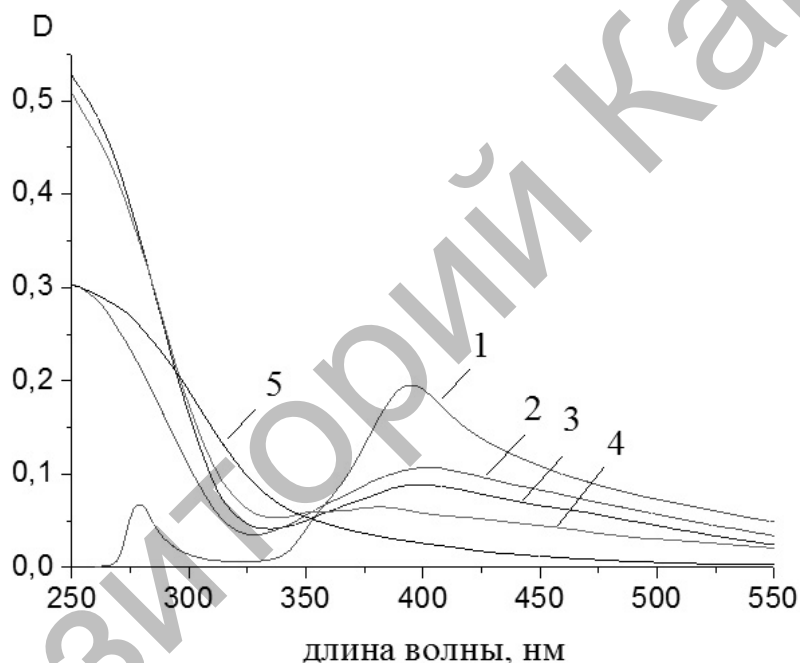


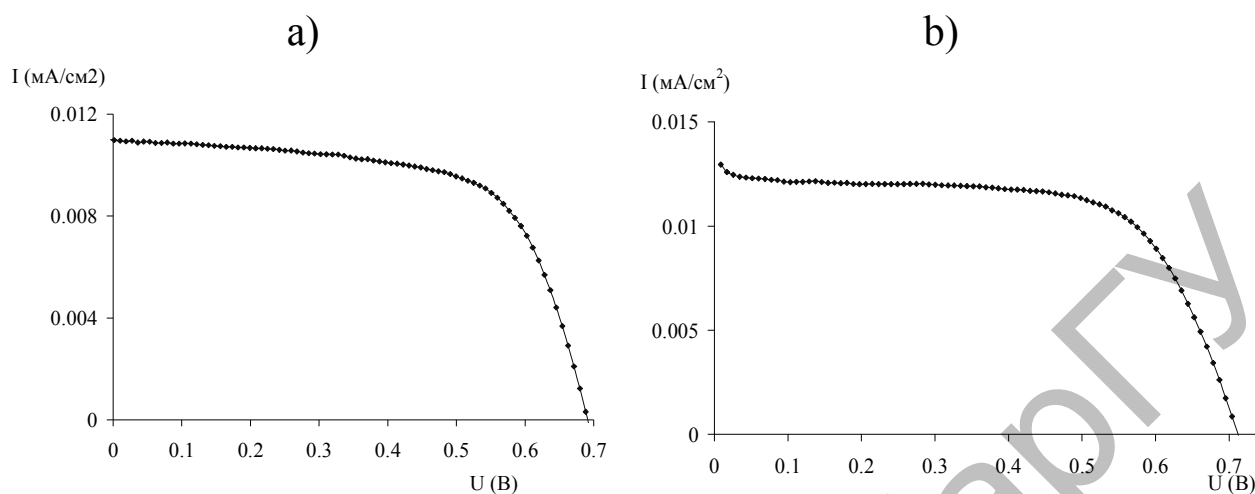
Рисунок 1 – Спектры поглощения НЧ серебра в этаноле при различных концентрациях ТПР.

Электронно-микроскопические исследования показали формирование структур Ag–TiO<sub>2</sub> сферической формы.

Для получения пористых пленок из наноструктур Ag–TiO<sub>2</sub> был использован метод «доктор-блейдинг». Образцы с одинаковой толщиной пористой полупроводниковой пленки получались при использовании полимерной пленки с известной толщиной. Также в работе использовался метод центрифугирования для получения тонких пленок заданной толщины. В случае использования метода центрифугирования контролировались такие параметры, как вязкость раствора, объем раствора, наносимый на поверхность подложки, и скорость вращения подложки.

На основе этих пленок были собраны солнечные ячейки. Вольтамперные характеристики ячеек приведены на рисунке 2. Из рисунка видно, что для

ячейки с НЧ Ag–TiO<sub>2</sub> наблюдаются большие значения тока. Соответственно для ячейки наблюдается увеличение КПД (таблица 1).



а) пленка на основе TiO<sub>2</sub>; б) пленка на основе TiO<sub>2</sub> с НЧ Ag–TiO<sub>2</sub>

Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики солнечных ячеек с пористой пленкой TiO<sub>2</sub>, полученной по оптимизированной технологии

Таблица 1 – Фотовольтаические свойства ячейки

Характеристики пористой полупроводниковой пленки	$J_{sc}$ мА/см <sup>2</sup>	$U_{oc}$ В	$FF$	$\eta$ %
TiO <sub>2</sub>	11,0	0,688	0,65	4,93
TiO <sub>2</sub> + НЧ Ag/TiO <sub>2</sub>	12,5	0,700	0,67	5,92

Из таблицы 1 видно, что КПД ячейки с НЧ Ag–TiO<sub>2</sub> выше на 20% по сравнению с ячейкой без НЧ Ag–TiO<sub>2</sub>.

#### *Перовскитные солнечные ячейки*

Использование органо-неорганических перовскитных материалов для преобразования световой энергии в электрическую в солнечных ячейках предложено недавно. Основу этих ячеек составляет органо-неорганические соединения состава MAPbX<sub>3</sub>, где МА –метиламмоний, Х – галогены Br, I, Cl. За время с 2009 по 2014 гг. перовскитные солнечные ячейки увеличили свой КПД от 3,8 % до 19 % [9], в 2016 году КПД ячеек достиг 22 % [10].

Многие свойства этих материалов подробно не изучены и требуют проведения дальнейших исследований. Мало исследованными также являются спектрально-люминесцентные свойства перовскитных пленок. Спектрально-люминесцентные данные позволяют определить ряд важных параметров, а именно ширину запрещенной зоны, время жизни носителей заряда и т.д. Знание этих параметров и умение ими управлять позволит

ускорить создание высокоэффективных преобразователей световой энергии в электрическую энергию на основе перовскитных солнечных ячеек.

Для синтеза пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в качестве основы была выбрана пористая пленка диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Для изготовления пористых пленок использовалась паста на основе 20 нанометровых частиц  $\text{TiO}_2$  и этиленгликоля в качестве растворителя. Паста наносилась на поверхность подложки методом spin-coating. Концентрация  $\text{TiO}_2$  и условия нанесения пленки подбирались такими, чтобы толщина пленки была минимальной, а поверхность однородной.

Перовскитная пленка  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  наносилась в два этапа. На первом этапе методом spin-coating наносился  $\text{PbI}_2$ . На втором этапе на пленку наносился раствор метилиодид аммония  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . В дальнейшем производился поэтапный отжиг пленки при разных температурах.

Спектры поглощения пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  приведены на рисунке 3. Для сравнения на рисунке приведены спектры поглощения пленок  $\text{PbI}_2$  и пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученные при использовании различного количества реагента  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ . Анализ данных показывает, что спектр поглощения пленки  $\text{PbI}_2$  отличается от спектра поглощения пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Таким образом, на второй стадии при добавлении  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  происходит формирование пленки  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . При этом в спектре поглощения присутствуют две полосы поглощения с оптическим переходом  $\text{VB}_2 - \text{CB}_1$  (480 нм) и  $\text{VB}_1 - \text{CB}_1$  (760 нм) (рис. 4) [11]. Эти оптические полосы проявляются в виде участков с резким ростом в области 750 нм и 550 нм (рисунок 3, 5).

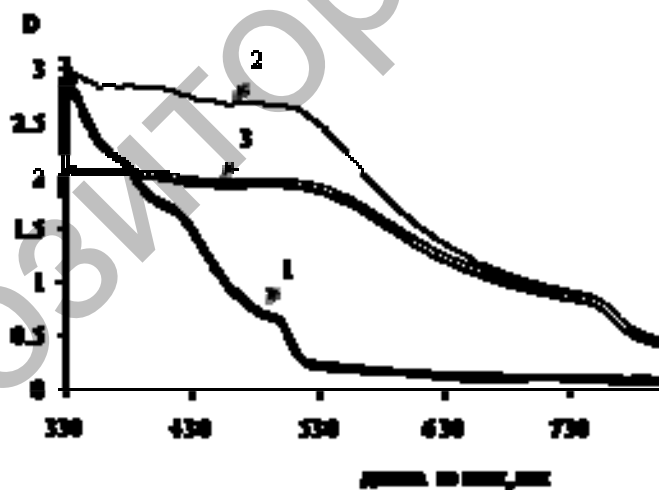


Рисунок 3. Спектр поглощения пленки  $\text{PbI}_2$  (1), и пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , синтезированных при добавлении 20 (2) и 35 (3) мкл. раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

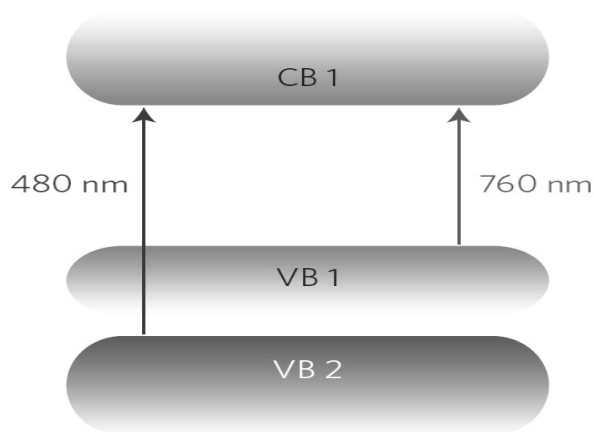


Рисунок 4. Схематическое представление валентных зон (VB1, VB2) и зоны проводимости (CB1)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [11]

Таким образом, в результате проведенных исследований оптимизирована технология получения наноматериалов для изготовления солнечных ячеек на основе оксидных полупроводников, органических красителей, наночастиц металлов и перовскитов. Использование локализованного плазмонного эффекта позволяет увеличить эффективность солнечных ячеек.

#### Литература

- 1 Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 470 с.
- 2 Mo S, Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // *Physical Review B*. 1995. V.51. № 19. P.13023–13032.
- 3 Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite  $\text{TiO}_2$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. V.24. № 19. P.1–6.
- 4 Calandra P., Ruggirello A., Pistone A., Liveri V.T. Structural and optical properties of novel surfactant coated  $\text{TiO}_2$ -Ag based nanoparticles// *J. Clust. Sci*. 2010. V.21. P.767–778.
- 5 Qi J., Dang X., Hammond P.T., Belcher A.M. Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell Nanostructure// *ACS Nano*. 2011. №5(9). P.7108–7116.
- 6 Guo K., Li M., Fang X. et. al Preparation and enhanced properties of dye-sensitized solar cells by surface plasmon resonance of Ag nanoparticles in nanocomposite photoanode// *Journal of Power Sources*. 2013. V.230. P.55–160.
- 7 Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase  $\text{TiO}_2$  particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?// *J. Phys. Chem*. 1995. V.99. P.16646–16654.
- 8 Ghrairi N., Bouaicha M. Structural, morphological, and optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films synthesized by the electro phoretic deposition technique// *Nanoscale Research Letters* 2012, V.7, P.357–363.
- 9 Snaith H.J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, – V.4 (21), – P.3623-3630.
- 10 [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- 11 J.S. Manser, P.V. Kamat Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites// *Nature Photonics* **8**, 737–743 (2014) doi:10.1038/nphoton.2014.171.