

07

Новые типы тандемных фотопреобразователей на основе сенсibiliзированных и перовскитных солнечных элементов с центральным противоэлектродом

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

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
E-mail: mvildanova@sky.chph.ras.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2017 г.

Изготовлены тандемные солнечные элементы (ТСЭ) нового типа на основе сенсibiliзированных красителем (DSC) и перовскитных (PSC) солнечных элементов с центральным противоэлектродом: DSC/DSC и DSC/PSC. Результаты исследований фотоэлектрических характеристик показали, что при освещении ТСЭ в режиме AM1.5 наиболее высокое значение эффективности преобразования солнечной энергии (14.5%) продемонстрировала система на основе сочетания элементов DSC/DSC. При этом данные анализа работы ТСЭ на основе перовскитных элементов — DSC/PSC — указывают на высокие перспективные преимущества именно этих типов ТСЭ для получения высоких значений эффективности.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45583.16967

В настоящее время мировое лидерство в производстве солнечных элементов (СЭ) принадлежит традиционным фотопреобразователям на основе кремния. При этом основные мировые научные исследования последних лет в области фотовольтаики направлены на создание эффективных и рентабельных для производства СЭ следующего поколения на базе органических и наноструктурированных систем [1–3]. Большой интерес вызывают СЭ на основе сенсibiliзированных красителем мезоскопических слоев диоксида титана (dye-sensitized solar cell, DSC), впервые представленные в работах Гретцеля [4]. Максимальные значения эффективности DSC-элементов на данный момент достигли

14% [5] и сравнимы с эффективностью традиционных СЭ на основе микроморфного кремния [6]. Возможность дальнейшего повышения эффективности DSC ограничивается узким диапазоном оптического поглощения сенсibilизаторов. Увеличение эффективности DSC возможно за счет использования комбинации сенсibilизаторов с различными оптическими характеристиками [7,8]. Один из наиболее перспективных путей повышения эффективности заключается в применении тандемных солнечных элементов (ТСЭ), которые сочетают DSC, преобразующие различные взаимодополняющие области солнечного спектра [9,10]. Оптимизировать эффективность ТСЭ типа DSC/DSC можно посредством варьирования толщины активных слоев нижней и верхней ячеек, а также за счет применения различных схем электрического соединения, включая использование трехконтактной схемы с центральным противоэлектродом [10]. Значительный прогресс в поиске новых материалов для DSC был достигнут, когда в качестве сенсibilизаторов были использованы соединения на основе перовскитов, таких как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [11]. Благодаря высоким показателям абсорбции в видимом диапазоне и оптимальным фотоэлектрическим характеристикам перовскитных материалов солнечные элементы на их основе (perovskite solar cell, PSC) показали высокие значения эффективности, достигающие 20%, и имеют значительные перспективы для использования в ТСЭ.

Целью настоящей работы является разработка и сравнительное исследование новых типов тандемных фотоэлектрических преобразователей на основе сенсibilизированных и перовскитных СЭ с центральным противоэлектродом типа DSC/DSC и DSC/PSC.

Фотоэлектроды на основе мезоскопических слоев диоксида титана для DSC- и PSC-элементов были изготовлены в соответствии с известными методиками [12,13]. В качестве подложек были использованы стекла Solaronix с проводящим покрытием FTO. При конструировании электродов на поверхности подложки путем осаждения TiO_2 из 40 мМ водного раствора TiCl_4 предварительно наносился барьерный слой толщиной порядка 100 нм. Для формирования фотоэлектрода на поверхности барьерного слоя на основе наноструктурированного порошка диоксида титана (Degussa Aeroxide P25) по схеме, описанной в [14], готовилась паста, которая наносилась на подложку методом медицинской бритвы (doctor blade method) с последующим отжигом при 500°C в течение 30 min. Толщина полученных таким образом мезоскопических слоев TiO_2 составляла около 6 мкм, площадь активной области 0.5×0.5 см.

Сенсибилизация фотоэлектродов проводилась в 0.3 mM растворе красителя N719 в течение 24 h. Формирование перовскитного слоя на фотоэлектродах для PSC-элементов осуществлялось согласно схеме, описанной в [15]. В качестве противозлектродов для DSC- и PSC-элементов использовалось проводящее стекло, покрытое тонким прозрачным слоем платины (~ 40 nm), осажденным из 0.01 M раствора H_2PtCl_6 . После процесса сенсибилизации фотоэлектрод и противозлектрод были соединены между собой термоклеевой полимерной пленкой Surlyn, объем полученных ячеек был заполнен электролитом Iodolyte AN-50 (Solaronix) для DSC или изготовленным согласно [15] электролитом для PSC. Для герметизации сконструированных СЭ использовалась эпоксидная смола. На рис. 1 показана блок-схема ТСЭ типа DSC/DSC и DSC/PSC, представляющего собой монолитную трехэлектродную систему, в которой рабочие фотоэлектроды соединены между собой по параллельной схеме. В качестве верхней по ходу падающего светового потока ячейки использовались СЭ типа DSC. В качестве нижней ячейки в одной серии образцов были использованы DSC-элементы, а в другой — СЭ типа PSC.

Исследование работы ТСЭ проводилось в условиях стандартного освещения AM1.5 (1000 W/m^2) с использованием солнечного имитатора Abet 10500 (Abet Technologies, США). Спектры действия внешней квантовой эффективности IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency) записывались на автоматизированной системе QEX10 (PV Measurements, США) в диапазоне длин волн 350–1200 nm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) СЭ были получены на универсальном анализаторе 4200-SCS (Keithley, США). Измерения ВАХ проводились как для ТСЭ, так и для верхней и нижней ячеек в отдельности. КПД фотопреобразования $\eta(\%)$ рассчитывался по известной формуле

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где J_{sc} — плотность тока короткого замыкания, V_{oc} — напряжение холостого хода, FF — фактор заполнения, P_{in} — интенсивность освещения.

Измерения первой серии образцов DSC/DSC показали, что в условиях AM1.5 наиболее высокое значение эффективности составило 14.5%. Значения плотности тока J_{sc} в ТСЭ превышают показатели индивидуальных DSC и сравнимы с суммой для верхней и нижней ячеек: $J_{sc}(\text{ТСЭ}) = J_{sc}(\text{верх}) + J_{sc}(\text{низ})$. Сравнительные диаграммы, иллюстрирующие относительные вклады плотностей тока и эффективностей

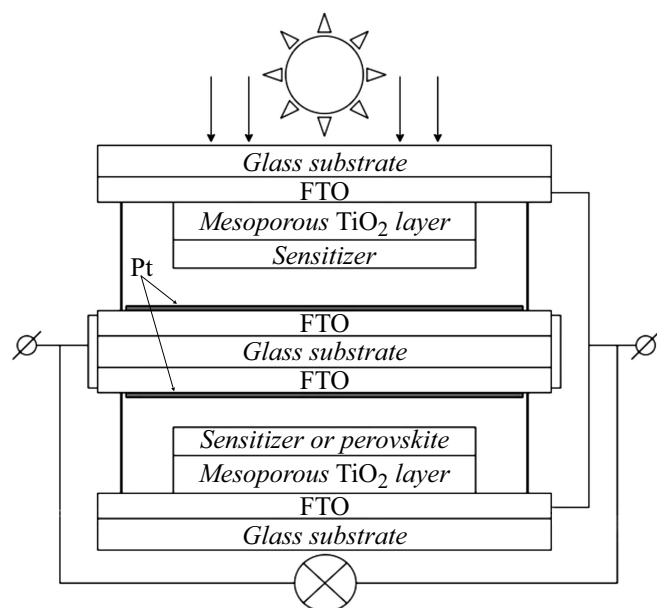


Рис. 1. Блок-схема ТСЭ на основе DSC/DSC(PSC) с центральным противозлектродом.

фотопреобразования верхней и нижней DSC-ячеек в ТСЭ, представлены на рис. 2, *a* и *b*. Среднее значение V_{oc} в ТСЭ оказалось ниже, чем наблюдаемое в верхней ячейке. В то же время результирующее значение J_{sc} при параллельном соединении увеличилось. Таким образом, результирующая величина эффективности ТСЭ близка к сумме его отдельных составляющих: $\eta(\text{ТСЭ}) \sim \eta(\text{верх}) + \eta(\text{низ})$.

Основные фотоэлектрические характеристики серии ТСЭ типа DSC/PSC и отдельных ячеек приведены в таблице, а соответствующие ВАХ — на рис. 3, *a*. Видно, что параметры системы DSC/PSC отличаются от параметров DSC/DSC. $J_{sc}(\text{ТСЭ}) < J_{sc}(\text{верх}) + J_{sc}(\text{низ})$, а величина FF в PSC оказалась относительно низкой. При расчете эффективностей выполняется соотношение $\eta(\text{ТСЭ}) \sim \eta(\text{верх}) < \eta(\text{верх}) + \eta(\text{низ})$. Последнее обусловлено несогласованностью напряжений верхней и нижней ячеек. Таким образом, эффективность DSC/PSC-элемента лимити-

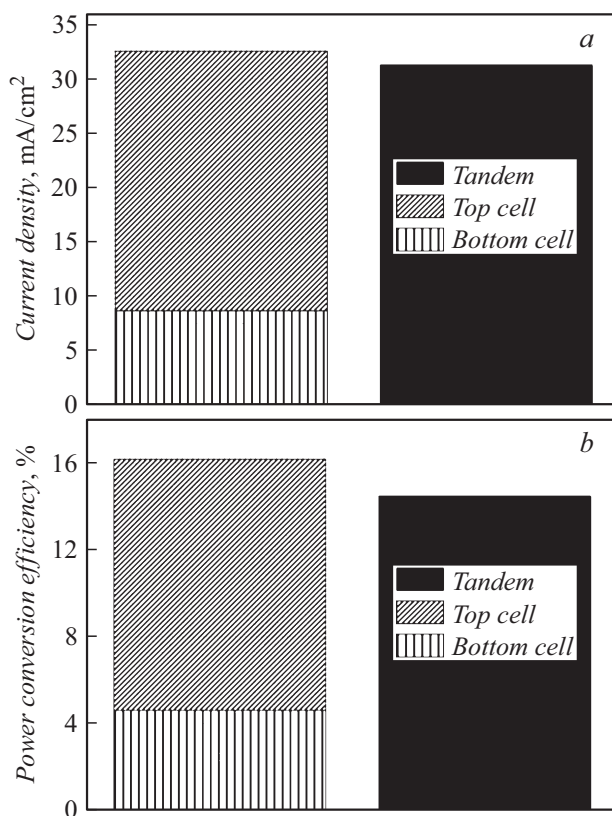


Рис. 2. Сравнительные диаграммы, показывающие соотношение плотностей генерируемого фототока (a) и эффективностей фотопреобразования (b) для ТСЭ типа DSC/DSC и соответствующих вкладов для каждого из DSC-элементов в отдельности.

тируется низкими значениями V_{oc} и FF нижней ячейки PSC. Возможным путем оптимизации структуры PSC является использование в элементах твердотельных материалов, что будет способствовать стабилизации работы PSC и получению более высоких фотовольтаических параметров. Одним из наиболее существенных преимуществ перовскитов по сравнению с ранее используемыми в СЭ поглощающими слоями на

Фотоэлектрические характеристики верхней и нижней ячеек и ТСЭ с центральным противоэлектродом на их основе: DSC/DSC, DSC/PSC

| | $J_{sc}, \text{mA/cm}^2$ | V_{oc}, V | FF | $\eta, \%$ |
|-------------|--------------------------|--------------------|-------|------------|
| DSC(верх) | 23.90 | 0.820 | 0.595 | 11.6 |
| DSC(низ) | 8.69 | 0.780 | 0.680 | 4.6 |
| ТСЭ DSC/DSC | 31.36 | 0.800 | 0.581 | 14.5 |
| DSC (верх) | 23.95 | 0.810 | 0.601 | 11.63 |
| PSC (низ) | 8.05 | 0.620 | 0.446 | 2.22 |
| ТСЭ DSC/PSC | 28.69 | 0.760 | 0.534 | 11.56 |

основе органических материалов является высокое значение длины диффузии носителей заряда. Благодаря этому при конструировании PSC-элементов можно использовать перовскитные слои большой толщины, что увеличивает степень поглощения падающего на PSC светового потока и уменьшает потери при переносе фотовозбужденных носителей заряда.

Из рис. 3, *b* видно, что область наиболее эффективной работы СЭ типа DSC находится в интервале 350–700 nm. При этом высокие значения IPCE в PSC-элементах наблюдаются в более длинноволновой области спектра до 800 nm. Таким образом, система DSC/PSC позволяет эффективно утилизировать более широкую область солнечного спектра.

Анализ ВАХ верхней и нижней ячеек указывает на то, что степень поглощения светового потока в верхней ячейке DSC составляет около 60%. Помимо абсорбции в активном слое фотопреобразователя имеет место также паразитная абсорбция в объеме электролита и слое FTO. Преимуществом предложенной трехэлектродной конструкции ТСЭ с общим противоэлектродом является меньшее количество компонентов системы, чем в классических тандемных схемах [10]. Благодаря этому уменьшаются оптические потери как в объеме ТСЭ, так и на границе раздела верхней и нижней ячеек. Следует также отметить, что DSC-элементы на основе диоксида титана содержат несколько полупрозрачных слоев, варьируя толщины которых, можно контролировать степень оптического пропускания верхнего элемента.

Таким образом, нами были разработаны и изготовлены новые типы ТСЭ с высокими значениями эффективности фотопреобразования, состоящие из комбинаций солнечных элементов DSC и PSC с центральным противоэлектродом: DSC/DSC и DSC/PSC. Результаты анализа

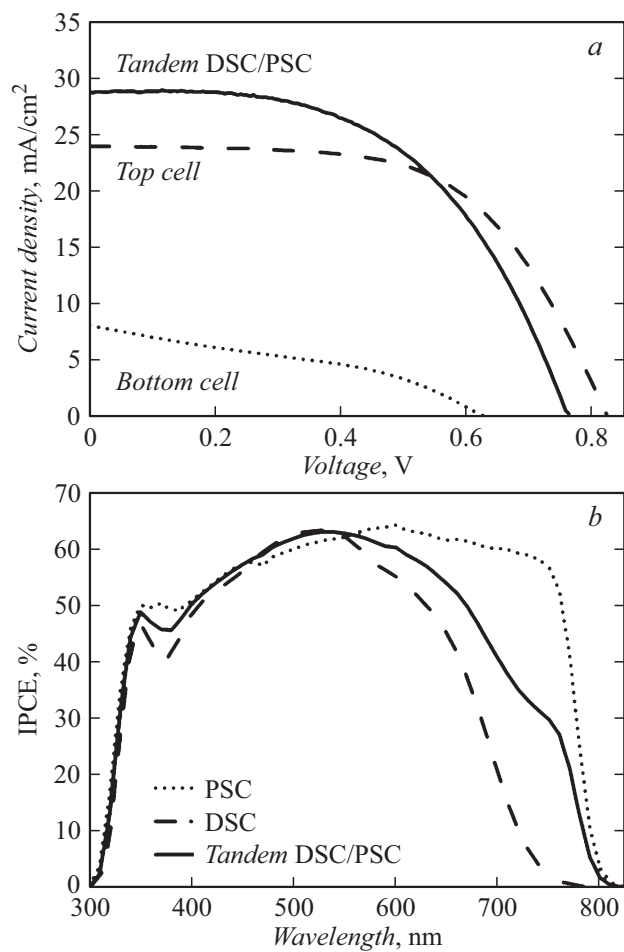


Рис. 3. ВАХ (а) и спектр внешней квантовой эффективности (б) ТСЭ DSC/PSC с центральным противоэлектродом.

фотовольтаических характеристик подтверждают эффективность предложенной схемы сочетания DSC- и PSC-элементов в ТСЭ, а также использования трехконтактной схемы с центральным противоэлектродом в сравнении с классическими тандемными системами. Полученные

данные свидетельствуют о перспективности использования тандемной схемы DSC/PSC, эффективность которой может быть значительно повышена за счет оптимизации фотоэлектрических параметров PSC-элемента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 17-19-01776).

Список литературы

- [1] Law M., Green L.E., Johnson J.C., Saykally R., Yang P. // *Nature Mater.* 2005. V. 4. N 6. P. 455-459.
- [2] Kaltenbrunner M., White M.S., Glowacki E.D., Sekitani T., Someya T., Sariciftci N.S., Bauer S. // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 770.
- [3] Dao V.D., Larina L.L., Choi H.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. N 14. P. H896—H902.
- [4] O'Regan B., Grätzel M. // *Nature.* 1991. V. 353. N 6346. P. 737–740.
- [5] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *Nature Chem.* 2014. V 6. N 3. P. 242–247.
- [6] Sai H., Matsui T., Koida T., Matsubara K., Kondo M., Sugiyama S., Katayama H., Takeuchi Y., Yoshida I. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. N 21. P. 213902.
- [7] Balasingam S.K., Lee M., Kang M.G., Jun Y. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. N 15. P. 1471–1487.
- [8] Ozawa H., Shimizu R., Arakawa H. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. N 8. P. 3198–3200.
- [9] Chevaleevski O., Larina L., Lim K.S. // *Proc. 3rd World Conf. on photovoltaic energy conversion.* Osaka, Japan, 2003. V. 1. P. 23–26.
- [10] Dürr M., Bamedi A., Yasuda A., Nelles G. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. N 17. P. 3397–3399.
- [11] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 17. P. 6050–6051.
- [12] Tsvetkov N., Larina L., Shevaleevskiy O., Al-Ammar E.A., Ahn B.T. // *Prog. Photovoltaic Res. Appl.* 2012. V. 20. N 7. P. 904–911.
- [13] Lee M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. // *Science.* 2012. V. 338. N 6107. P. 643–647.
- [14] Ito S., Shen P., Comte P., Nazeeruddin M.K., Liska P., Péchy P., Grätzel M. // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2007. V. 15. N 7. P. 603–612.
- [15] Im J.H., Lee C.R., Lee J.W., Park S.W., Park N.G. // *Nanoscale.* 2011. V. 3. N 10. P. 4088–4093.