

# Эффективность преобразования перовскитных и сенсibilизированных красителем солнечных элементов при различных интенсивностях солнечного излучения

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

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

E-mail: anickolskaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 26 ноября 2018 г.

Принята к публикации 26 ноября 2018 г.)

Представлены результаты сравнительного исследования поведения основных фотовольтаических характеристик для перовскитных солнечных элементов (PSC), сенсibilизированных красителями солнечных элементов (DSC) и солнечных элементов на основе кристаллического кремния (*c*-Si) при изменении интенсивности солнечной радиации в диапазоне 10–1000 Вт/м<sup>2</sup>. Установлено, что в отличие от *c*-Si эффективности PSC- и DSC-фотопреобразователей при низких значениях солнечной радиации мало отличаются от соответствующих величин, наблюдаемых для стандартных условий освещения интенсивностью 1000 Вт/м<sup>2</sup> (AM1.5G). Показано, что высокие эффективности PSC и DSC при низкоинтенсивном и рассеянном освещении обусловлены наличием в конструкции фотопреобразователей наноструктурированных фотоэлектродов на основе диоксида титана и существенно зависят от структуры, морфологии и толщины оксидных слоев.

DOI: 10.21883/FTP.2019.04.47456.9023

## 1. Введение

В последние десятилетия многочисленные исследования в области солнечной фотовольтаики направлены на создание солнечных элементов (СЭ) следующего поколения, которые могли бы составить конкуренцию доминирующим на рынке традиционным фотопреобразователям на основе кремния и обладали при этом сравнимой с ними эффективностью при более дешевой технологии изготовления [1,2]. К основным направлениям поиска относится разработка сенсibilизированных красителем СЭ типа DSC (dye-sensitized solar cells) [3,4] и перовскитных СЭ — PSC (perovskite solar cells) [5,6].

Существенным преимуществом DSC- и PSC-фотопреобразователей является их способность сохранять достаточно высокие значения КПД при работе в условиях низкого уровня солнечной радиации и при диффузном освещении, в то время как эффективность кремниевых СЭ в аналогичных условиях значительно понижается [7–9]. Например, авторами [8] было показано, что при уменьшении интенсивности освещения с 1000 до 50 Вт/м<sup>2</sup> КПД DSC не понижается, а возрастает от 7–8 до 10–12%. Эффективность СЭ вида PSC с падением уровня солнечной радиации незначительно снижается [9].

Общим в конструкции DCS- и PSC-фотопреобразователей является наличие наноструктурированного мезоскопического слоя из наночастиц диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), который играет роль электронпроводящего фотоэлектрода, и наноструктурная морфология которого во многом обуславливает способность СЭ к поглощению низкоинтенсивного и рассеянного светового излучения. Различия между СЭ рассматриваемого вида связаны

с тем, что при конструировании PSC-фотопреобразователя на TiO<sub>2</sub>-фотоэлектрод методом спин-коутинга (spin-coating) наносится перовскитный материал, представляющий собой органо-неорганическое соединение с общей формулой ABX<sub>3</sub>, где A — CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, B — Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, X — I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>. В отличие от DSC, где TiO<sub>2</sub>-фотоэлектрод сенсibilизируется красителем, фоточувствительный перовскитный слой способен проводить и дырки, и электроны, при этом длина диффузии заряда может достигать 1 мкм [10,11].

Следует отметить, что в целом в научной литературе слабо освещен вопрос влияния уровня солнечной радиации на работу различных типов СЭ, тогда как это имеет первостепенное значение в реальных условиях эксплуатации солнечных элементов и солнечных панелей, особенно в широтах средней и северной России [12]. Также в публикациях отсутствуют сравнительные данные по эффективности DSC и PSC при низких интенсивностях освещения.

В нашей работе представлены результаты по конструированию и исследованию работы СЭ типа DSC и PSC на основе TiO<sub>2</sub>-фотоэлектродов в условиях изменяемой интенсивности освещения в сравнении с соответствующими параметрами для СЭ на основе кристаллического кремния (*c*-Si).

## 2. Методика эксперимента

### 2.1. Солнечные элементы типа DSC

Для конструирования DSC-фотопреобразователей в качестве подложек были использованы стекла Solaronix

размером  $2 \times 2$  см с высоким оптическим пропусканием ( $T > 80\%$ ), покрытые тонким проводящим слоем FTO на основе оксида олова, допированного фтором. Подложки предварительно были очищены в ультразвуковой ванне и последовательно в растворах детергента, этанола и ацетона, после чего они кипятились в  $\text{TiCl}_4$  в течение 30 мин при  $70^\circ\text{C}$  в  $0.4$  мМ водном растворе  $\text{TiCl}_4$  и прокаливались при  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Фотоэлектроды в виде наноструктурированных слоев из наночастиц  $\text{TiO}_2$  наносились на подложки с последующим отжигом при  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, следуя описанной ранее методике [13,14]. Затем они вновь подвергались кипячению в  $0.4$  мМ водном растворе  $\text{TiCl}_4$  и повторному отжигу.

Процесс сенсibilизации фотоэлектродов проводился в течение 24 ч в смеси ацетонитрила и трет-бутилового спирта в соотношении 1 : 1, содержащей краситель N719 в концентрации  $0.3$  мМ [15]. В качестве противоэлектродов использовалась стеклянная проводящая подложка, на которую наносился раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (2 мг Pt в 1 мл этанола) с последующим отжигом при  $400^\circ\text{C}$  в течение 15 мин [15]. При окончательной сборке СЭ типа DSC сенсibilизированный фотоэлектрод 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). В результате была приготовлена серия DSC-элементов на основе мезоскопических слоев  $\text{TiO}_2$  толщиной  $6.1$  мкм и рабочей площадью  $\sim 0.7 \times 0.7$  см.

## 2.2. Солнечные элементы типа PSC

При создании фотоэлектродов для PSC мезоскопические слои  $\text{TiO}_2$  толщиной  $400$  нм наносились методом спин-коутинга [16,17] и подвергались отжигу при  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, затем кипячению в течение 10 мин при  $90^\circ\text{C}$  в  $0.2$  мМ водном растворе  $\text{TiCl}_4$  и повторному отжигу при  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Непосредственно перед нанесением фотоэлектродных слоев подложки предварительно покрывались блокирующим слоем, который предотвращал возможный электрический контакт между перовскитом и FTO-покрытием [16].

Дальнейшая сборка PSC проводилась в атмосферных условиях при высокой влажности ( $\sim 50$ – $60\%$ ) согласно методике, подробно описанной нами ранее [16]. Раствор перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в диметилформамиде с последующим введением диэтилового эфира распылялся на поверхность  $\text{TiO}_2$ -фотоэлектрода, который впоследствии подсушивался при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. После остывания поверх перовскитного слоя наносился слой дырочного проводника Spiro-MeO-TAD. С этой целью использовался раствор следующего состава: в 1 мл хлорбензола смешивалось  $72.3$  мг Spiro-MeO-TAD,  $28.8$  мкл 4-трет-бутилпиридина и  $17.5$  мкл раствора бис(трифторметансульфонил)имида лития Li-TSFI ( $520$  мг Li-TSFI в 1 мл ацетонитрила). Завершающей стадией создания PSC было формирование

тыльных токосъемных контактов из золота толщиной около  $50$  нм, которые наносились методом термического напыления в вакууме с использованием вакуумного поста ВУП-4. Площадь рабочей области фотоэлектрода в PSC составляла  $0.09$  см<sup>2</sup>.

## 2.3. Методы исследования

СЭ на основе кристаллического кремния *c*-Si размером  $1.7 \times 2.1$  см были любезно предоставлены нам исследовательской группой Г.Г. Унтылы из НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова.

Сравнительные исследования работы СЭ вида DSC, PSC и *c*-Si проводились с использованием солнечного имитатора Abet 10500 (Abet Technologies, США) как в условиях стандартного солнечного излучения в  $1000$  Вт/м<sup>2</sup> (AM1.5G), так и при изменяемой интенсивности освещения ( $10$ – $1000$  Вт/м<sup>2</sup>). Уменьшение интенсивности освещения достигалось с помощью специальных нейтральных фильтров (Marumi, Япония), которые обеспечивали равномерное уменьшение светового потока в спектральном диапазоне от  $300$  до  $1100$  нм.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) записывались на универсальном анализаторе 4200-SCS (Keithley, США). Спектры внешней квантовой эффективности СЭ, IPCE (incident photon-to-current conversion efficiency), исследовались с использованием автоматизированной системы QEX10 (PV Measurements, США) в диапазоне длин волн  $300$ – $900$  нм.

## 3. Экспериментальные результаты

Структуры сконструированных нами СЭ вида DSC и PSC представлены на рис. 1. Фотоэлектроды в образцах

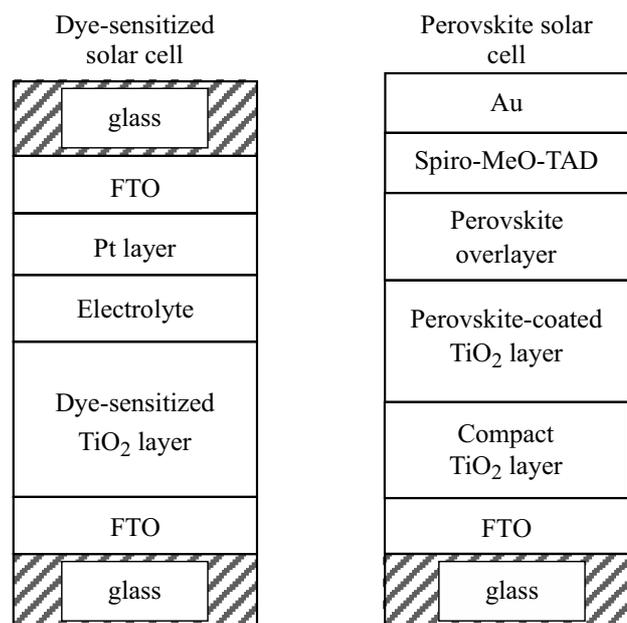


Рис. 1. Схематическое изображение конструкций СЭ типа DSC и PSC.

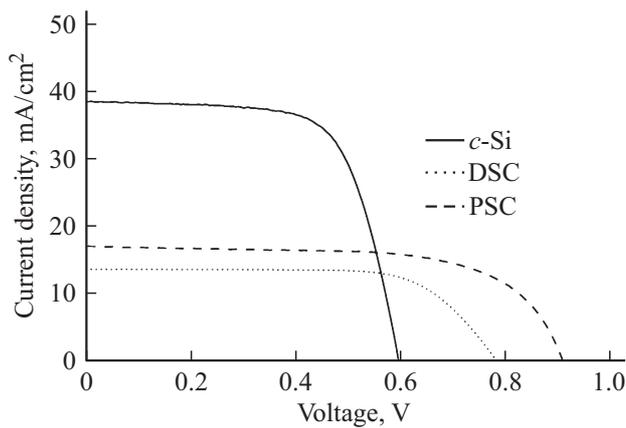


Рис. 2. ВАХ для СЭ вида *c*-Si, DSC и PSC при освещении интенсивностью  $1000 \text{ Вт/м}^2$  (AM1.5G).

DSC и PSC представляют собой тонкие слои  $\text{TiO}_2$  толщиной 6.1 мкм и 400 нм соответственно. Для СЭ типа *c*-Si толщина фотоэлектрода составляет  $\sim 200$  мкм.

ВАХ, полученные при интенсивности освещения  $1000 \text{ Вт/м}^2$  (AM1.5G), для образцов разработанных нами фотопреобразователей вида DSC и PSC в сравнении с данными для СЭ типа *c*-Si представлены на рис. 2. Видно, что наибольшее значение тока короткого замыкания показывает СЭ на основе *c*-Si, в то время как максимальное значение напряжения холостого хода наблюдается для PSC-фотопреобразователя.

Значения кпд фотопреобразования  $\eta$  (%), полученные для СЭ типа DSC, PSC и *c*-Si в стандартных условиях освещения, представлены в таблице и рассчитывались по известной формуле [18]:

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

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

Как видно из таблицы, наибольшая эффективность фотопреобразования в 15.56% наблюдается для СЭ *c*-Si. В данных условиях кпд образцов PSC и DSC оказывается соответственно в 1.5 и 2 раза ниже.

Важную информацию для понимания фотовольтаических свойств СЭ несут спектральные зависимости внешней квантовой эффективности, которые для всех рассматриваемых СЭ представлены на рис. 3. Видно,

Фотозлектрические параметры для СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC в стандартных условиях освещения  $1000 \text{ Вт/м}^2$  (AM1.5G)

Тип солнечных элементов	$J_{SC}$ , $\text{mA/cm}^2$	$V_{OC}$ , В	$FF$	$\eta$ , %
<i>c</i> -Si	38.45	0.60	0.68	15.56
DSC	13.71	0.78	0.70	7.45
PSC	17.08	0.91	0.66	10.20

что основной спектральный диапазон работы DSC приходится на интервал длин волн 400–600 нм, тогда как СЭ типа *c*-Si демонстрирует более высокие значения IPCE и более широкий оптический рабочий спектр в диапазоне 500–900 нм. PSC-фотопреобразователи с рабочим интервалом длин волн от 300 до 800 нм по своим параметрам уступают кремниевым СЭ, однако превосходят DSC-элементы, что выражается в соответствующих значениях эффективности. Представленные сравнительные результаты IPCE хорошо согласуются с литературными данными и с результатами наших измерений, представленными на рис. 2 и в таблице.

Фотовольтаические характеристики для всех типов фотопреобразователей были измерены в условиях изменяемой интенсивности солнечного излучения в диапазоне  $10$ – $1000 \text{ Вт/м}^2$ . На рис. 4 представлены зависимости кпд СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC от интенсивности освеще-

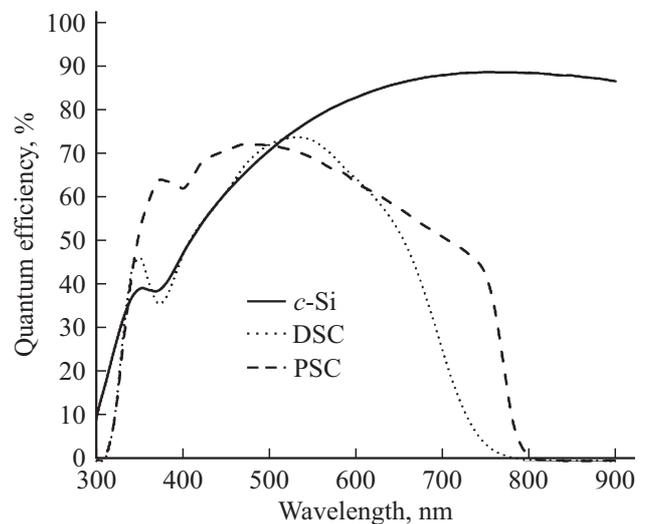


Рис. 3. Спектральные характеристики внешней квантовой эффективности (IPCE) для СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC.

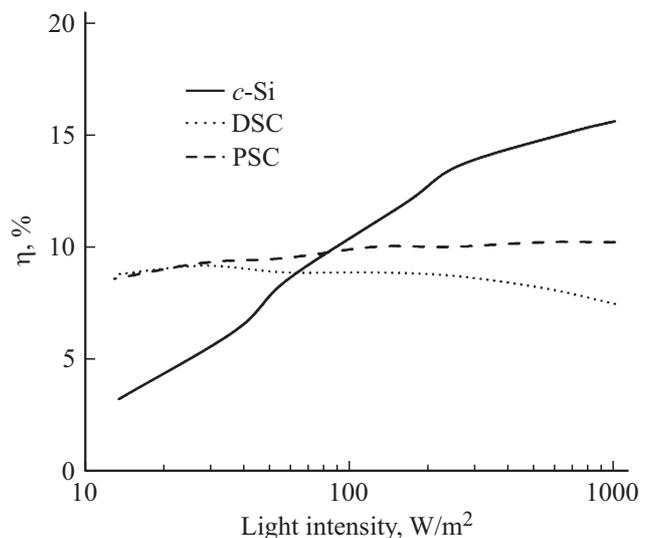
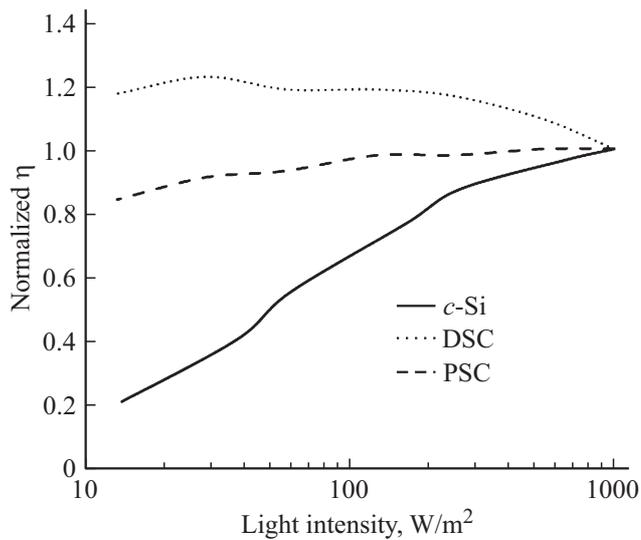


Рис. 4. Экспериментальные зависимости кпд ( $\eta$ ) от интенсивности освещения для СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC.



**Рис. 5.** Зависимость нормированных значений КПД ( $\eta$ ) фотопреобразования от интенсивности освещения для СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC.

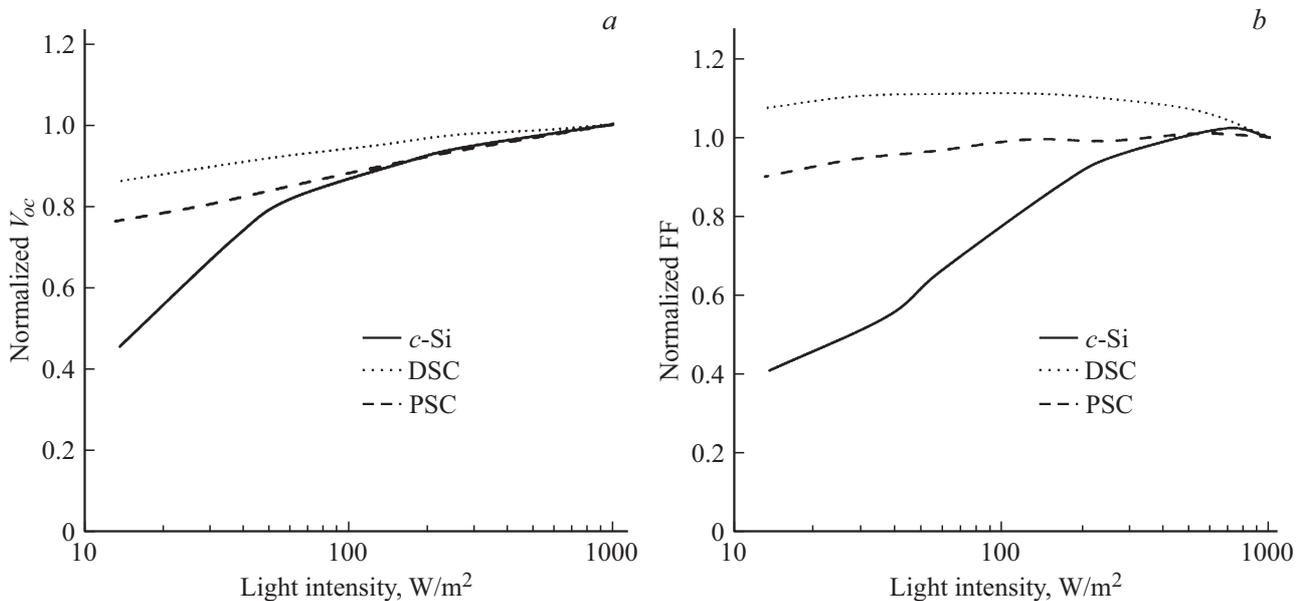
щения. Видно, что эффективность кремниевого образца при уменьшении интенсивности освещения существенно падает — при освещении  $10 \text{ Вт/м}^2$  она составляет 3.3%, что в  $\sim 5$  раз меньше, чем при освещении  $1000 \text{ Вт/м}^2$  (рис. 5). В тех же условиях КПД для PSC снижается незначительно (на  $\sim 20\%$ ), в то время как КПД для DSC увеличивается в 1.2 раза (рис. 4 и 5).

Представленные на рис. 4 и 5 данные демонстрируют специфическое поведение исследуемых СЭ с наноструктурированными фотоэлектродами на основе  $\text{TiO}_2$  в условиях низкой освещенности. Анализ фотовольтаических параметров СЭ показал, что зависимость  $J_{SC}$  от интенсивности освещения носит линейный характер незави-

симо от типа СЭ. В то же время характер изменения значений  $V_{OC}$  и  $FF$  для образцов DSC и PSC значительно отличается от поведения соответствующих величин в образце *c*-Si. Как видно из рис. 6, при интенсивности освещения менее  $100 \text{ Вт/м}^2$  наблюдается резкий спад значений  $V_{OC}$  для СЭ типа *c*-Si, что не характерно для СЭ на основе  $\text{TiO}_2$ . Принимая во внимание то, что величина  $V_{OC} \sim \ln(J_{SC}\tau)$ , где  $\tau$  — время жизни носителей заряда, на основании полученных зависимостей значений  $V_{OC}$  от интенсивности освещения можно предположить, что величина  $\tau$  в DSC- и PSC-элементах слабо зависит от интенсивности освещения и количества фотогенерированных носителей заряда.

Величина  $FF$  для кремниевого образца заметно ухудшается при снижении интенсивности освещения (рис. 6), тогда как в DSC- и PSC-элементах она остается практически неизменной. Последнее может говорить о том, что в условиях низкой солнечной радиации в  $\text{TiO}_2$ -фотоэлектродах снижается влияние рекомбинационных процессов.

Известно, что в СЭ на основе *c*-Si, состоящем из слоев кристаллического кремния, фотопротекты эффективно протекают при условии прямого (под углом  $90^\circ$ ) падения солнечного излучения на поверхность элемента [19]. В отличие от этого, в СЭ типа DSC и PSC (рис. 1) пористая структура мезоскопического фотоэлектрода обеспечивает эффективное поглощение и фотопреобразование как низкоинтенсивного, так и рассеянного света, падающего под различными углами к поверхности, что подтверждается представленными на рис. 4–6 результатами. Кроме того, как оказалось, толщина фотоэлектрода в СЭ на основе  $\text{TiO}_2$  также влияет на характер зависимости КПД от интенсивности освещения. Эффективность образца PSC, в котором толщина слоя  $\text{TiO}_2$  составляет 400 нм, хоть и незначительно, но



**Рис. 6.** Зависимость нормированных значений  $V_{OC}$  (a) и  $FF$  (b) от интенсивности освещения для СЭ типа *c*-Si, DSC и PSC.

падает. В то же время КПД СЭ типа DSC, в структуре которого используется фотоэлектрод толщиной 6.1 мкм, улучшается с понижением интенсивности освещения.

Суммируя представленные выше результаты, можно утверждать, что эффективности фотопреобразования в СЭ типа DSC и PSC при понижении интенсивности освещения зависят от ряда факторов, включая вид используемого фоточувствительного материала, толщину электронпроводящих фотоэлектродных слоев, а также особенности морфологии и микроструктуры материала фотоэлектрода. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких уровнях солнечной радиации, а также в условиях рассеянного освещения наиболее эффективны СЭ с наноструктурированными фотоэлектродами на основе диоксида титана. Кроме того, значения КПД фотопреобразования и коэффициент заполнения  $FF$  для образцов DSC повышаются при снижении интенсивности освещения.

#### 4. Заключение

Сконструированы сенсibilизированные красителем и перовскитные солнечные элементы с мезоскопическими наноструктурированными фотоэлектродами на основе диоксида титана и исследованы их фотовольтаические характеристики. Сравнительные измерения эффективности элементов DSC, PSC и  $c$ -Si в условиях изменяемой интенсивности освещения в диапазоне 10–1000 Вт/м<sup>2</sup> показали преимущества DSC- и PSC-фотопреобразователей для работы в условиях низких значений солнечной радиации. Установлено, что высокие значения эффективности DSC- и PSC-фотопреобразователей в условиях низкой интенсивности освещения обусловлены наноструктурированной морфологией электронпроводящих фотоэлектродов на основе TiO<sub>2</sub> и зависят от вида, структуры и толщины фотоэлектродного слоя. Представленные результаты демонстрируют перспективы использования перовскитных и сенсibilизированных красителем солнечных элементов для работы в реальных погодных условиях низкой и рассеянной солнечной радиации, характерных для средних и северных широт Европы и России.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01776).

#### Список литературы

- [1] J. Jean, P.R. Brown, R.L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulovic. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1200 (2015).
- [2] 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).
- [3] B.E. Hardin, H.J. Snaith, M.D. McGehee. *Nature Photonics*, **6**, 162 (2012).
- [4] A. Nikolskaia, O. Shevaleyevskiy. *Handbook of Solid State Chemistry, Vol. 6 — Applications: Functional Materials* (Wiley-VCH, Weinheim, 2017) p. 61.
- [5] M. Gratzel. *Acc. Chem. Res.*, **50**, 487 (2017).
- [6] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **26**, 3 (2018).
- [7] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, J. Hua, S.M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, A. Hagfeldt. *Nature Photonics*, **11**, 372 (2017).
- [8] J.-L. Lan, T.-C. Wei, S.-P. Feng, C.-C. Wan, G. Cao. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25727 (2012).
- [9] I. Raifuku, Y. Ishikawa, S. Ito, Y. Uraoka. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 18986 (2016).
- [10] M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **35**, 1 (2018).
- [11] H.J. Snaith. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3623 (2013).
- [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. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **23**, 215 (2015).
- [13] S. Kozlov, A. Nikolskaia, L. Larina, M. Vildanova, A. Vishnev, O. Shevaleyevskiy. *Phys. Status Solidi A*, **213** (7), 1801 (2016).
- [14] A.B. Nikolskaia, M.F. Vildanova, S.S. Kozlov, O.I. Shevaleyevskiy. *Semiconductors*, **52** (1), 88 (2018).
- [15] M.F. Vildanova, A.B. Nikolskaia, S.S. Kozlov, O.I. Shevaleyevskiy, L.L. Larina. *Techn. Phys. Lett.*, **44** (2), 126 (2018).
- [16] O.I. Shevaleyevskiy, A.B. Nikolskaia, M.F. Vildanova, S.S. Kozlov, O.V. Alexeeva, A.A. Vishnev, L.L. Larina. *Russ. J. Phys. Chem.*, **12** (4), 663 (2018).
- [17] M. Vildanova, S. Kozlov, A. Nikolskaia, O. Shevaleyevskiy, N. Tsvetkov, O. Alexeeva, L. Larina. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **8** (4), 540 (2017).
- [18] A. Luque, S. Hegedu. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2003) p. 92.
- [19] R. Santbergen, R.J.C. van Zolingen. *Sol. Energ. Mater. Solar Cells*, **92** (4), 432 (2008).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Power conversion efficiencies of perovskite and dye-sensitized solar cells under various solar radiation intensities

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

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

**Abstract** We present the results of a comparative study on behavior of the photovoltaic parameters in perovskite (PSC), dye-sensitized (DSC) and crystalline silicon ( $c$ -Si) solar cells under various intensities of solar radiation (10–1000 W/m<sup>2</sup>). It was found that unlike  $c$ -Si, the power conversion efficiencies of PSC and DSC under low radiation intensities are comparable with the corresponding values observed under standard light intensity of 1000 W/m<sup>2</sup> (AM1.5G). We have shown that high performance of the PSC and DSC at low and diffuse lighting conditions can be explained by the properties of the nanostructured TiO<sub>2</sub>-based photoelectrodes depending on the structure, morphology and the thickness of the oxide TiO<sub>2</sub> layers.