

## Влияние наночастиц карбида кремния на характеристики солнечных ячеек на основе дифталоцианина лютеция

© С.И. Расмагин

ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия

e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

В окончательной редакции 29.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Созданы композиты наночастицы карбида кремния с дифталоцианином лютеция. Методом электронной микроскопии определены размеры и форма наночастиц карбида кремния, а также их фазовый состав. Измерены спектры поглощения наночастиц карбида кремния, раствора дифталоцианина лютеция и композита наночастицы карбида кремния с дифталоцианином лютеция. Методом комбинационного рассеяния получены спектры наночастиц карбида кремния. Проведен сравнительный анализ спектров поглощения различных образцов. Выяснено влияние молекул дифталоцианина лютеция на оптические свойства наночастиц карбида кремния. Полученный композит дифталоцианин лютеция и наночастицы карбида кремния использованы в качестве сенсibilизатора для создания ячеек Гретцеля. В контрольной ячейке Гретцеля в качестве поглотителя использован дифталоцианин лютеция, в рабочей ячейке — дифталоцианин лютеция в сочетании с наночастицами карбида кремния. Измерены напряжение холостого хода и ток короткого замыкания при одинаковом освещении обеих ячеек Гретцеля.

**Ключевые слова:** солнечная фотовольтаика, сенсibilизаторы, солнечные ячейки, карбид кремния, дифталоцианин лютеция, полупроводниковые наночастицы, ячейки Гретцеля.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54097.3602-22

### Введение

Бурное развитие солнечных панелей привлекает научный и исследовательский интерес к созданию новых и улучшению характеристик уже существующих солнечных элементов. Основным элементом солнечных панелей являются фотоячейки. В настоящее время фотоячейки в основном создаются на основе неорганических полупроводников (кристаллического и аморфного кремния), перовскитных соединений (например, галогенид свинца метиламмония) и молекулярных красителей (фталоцианины, антоцианины, растворы сополимеров и др.).

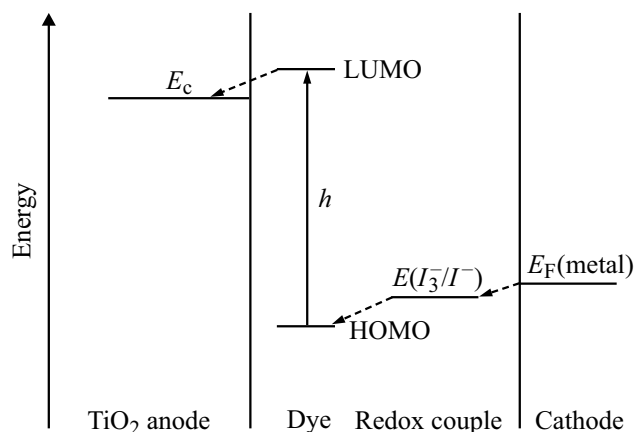
Солнечные ячейки на основе монокристаллического кремния имеют высокий коэффициент полезного действия (КПД), большой срок эксплуатации (более 10 лет), совершенно безвредны, но дороги в изготовлении.

Солнечные ячейки на основе перовскитов имеют высокий КПД, они дешевле кремниевых фотоячеек, но обладают такими недостатками, как короткий срок эксплуатации (1–2 года), токсичны из-за наличия свинца и относительно дороги в изготовлении.

Солнечные ячейки на основе природных молекулярных красителей безвредны и имеют низкую цену изготовления, но имеют такие минусы как более низкий КПД по сравнению с фотоячейками на основе кремния и перовскитов, короткий срок эксплуатации (1–2 года) и токсичны при использовании рутения.

Фотоячейки на основе кристаллического кремния имеют КПД  $\sim 24\%$ , а аморфного кремния КПД  $\sim 8\%$  [1,2]. Фотоячейки на основе перовскитных соединений имеют КПД  $\geq 24\%$  [3]. Фотоячейки на основе молекулярных красителей имеют КПД  $\sim 8\%$  при использовании в красителях токсичного рутения [4]. Фотоячейки на основе красителей также очень часто в литературе называют ячейками Гретцеля. В данной работе мы исследовали оптические свойства молекулярных красителей для их использования в ячейках Гретцеля. Ячейки Гретцеля используют объемный гетеропереход и представляют собой мезопористые полупроводниковые слои с нанесенными на них монослоями красителя в качестве молекулярных сенсibilизаторов и слоя электролита, играющего роль окислительно-восстановительного элемента. В качестве полупроводниковых слоев выступают металлоксиды типа диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ). Принцип работы ячеек Гретцеля значительно отличается от работы фотоячеек на  $p-n$ -переходах. Принцип работы фотоячеек Гретцеля основывается на фотоэлектрохимическом эффекте, обусловленным фотовозбуждением молекул органического красителя и окислительно-восстановительными реакциями в электролите. В частном случае в качестве органических красителей могут быть органические полупроводники типа металлофталоцианинов. Так как органические полупроводники имеют низкую диэлектрическую постоянную, то при возбуждении светом в них образуются связанные кулоновским взаимодействием электронно-дырочные пары

(экситоны). Другими словами, при возбуждении светом ячеек Гретцеля молекулы красителя (органического полупроводника, например, дифталоцианина лютеция  $\text{LuPc}_2$ ) переходят из основного в возбужденное состояние (т.е. в органическом полупроводнике образуется молекулярный экситон). Созданный молекулярный экситон диффундирует к границе перехода между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{LuPc}_2$ , проходя расстояние порядка 10 nm. Затем молекулярный экситон на границе перехода распадается на свободные электроны и дырки. При этом электроны диффундируют в полупроводник  $\text{TiO}_2$ , а дырки диффундируют в электролит  $\text{KI} + \text{I}_2$ . Фотовозбуждение молекул красителя также можно описать методом молекулярных орбиталей, где ВЗМО — высшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) и НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO). Молекулярная орбиталь НОМО является связывающей  $\pi$ -орбиталью, а молекулярная орбиталь LUMO является разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью. При возбуждении светом электрон с уровня НОМО переходит на уровень LUMO. Затем электроны с низшего свободного возбужденного уровня молекулы красителя (LUMO) переходят в зону проводимости полупроводника  $\text{TiO}_2$  за время порядка  $10^{-15}$  s. Далее из зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  электроны диффундируют к проводящему электроду (аноду), а дырки переходят из высшего занятого уровня возбужденной молекулы (НОМО) к электролиту и доставляются электролитом к противозлектроду (катоде) посредством редокс-химических реакций [5]. В качестве электролита используют раствор  $\text{KI} + \text{I}_2$  в этиленгликоле, в котором образуются йод-ионы  $\text{I}^-$  и комплексные ионы  $\text{I}_3^-$  (трийодиты). Молекула красителя с потерей электрона окисляется. Восстановление молекул красителя в нейтральное состояние происходит за счет получения электронов от йодид-ионов ( $\text{I}^-$ ), которые диффундируют в сторону полупроводник-краситель. После отдачи электрона йодид-ионом нейтральные атомы  $\text{I}$  образуют молекулу йода  $\text{I}_2$ . При этом молекулы йода ( $\text{I}_2$ ) диффундируют в противоположную сторону к электроду (катоде). Приблизившись к электроду молекула  $\text{I}_2$  получает от него электрон, образуя комплекс  $\text{I}_3^-$ . Комплекс  $\text{I}_3^-$  может как присоединять два электрона с катода, так и распасться на некотором расстоянии от катода. В процессе присоединения двух электронов образуются три йодид-иона  $\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$ , которые диффундируют в сторону полупроводник-краситель. В процессе распада комплекс  $\text{I}_3^-$  распадается на молекулу йода  $\text{I}_2$  и йодид-ион  $\text{I}^-$ , которые диффундируют от катода в сторону полупроводник-краситель и вновь участвует в реакции восстановления красителя. Одновременно с электроном дырка в процессе протекающих в электролите окислительно-восстановительных реакций переходит в электролит и перемещается к катоду. В электролите дырка может рекомбинировать с электроном комплекса  $\text{I}_3^-$ , а также с электроном катода. В фотоячейке Гретцеля краситель (фотосенсибилизатор) выполняет главную роль, а анод из диоксида титана, катод и элект-



**Рис. 1.** Ячейка Гретцеля и энергетическая диаграмма органический полупроводник + неорганический полупроводник.

родит являются дополнительными функциональными компонентами. Простейшая ячейка Гретцеля и соответствующая энергетическая диаграмма показаны на рис. 1.

В настоящее время большое внимание уделяется использованию в фотовольтаике наноструктурированных материалов, в частности, металлических и полупроводниковых наночастиц. Для металлических наночастиц основные исследования в нановольтаике связаны с изучением использования плазмонного усиления поля вблизи наночастиц для увеличения фототока [6]. Данный механизм имеет недостаток, состоящий в сильном поглощении света в металлических наночастицах вблизи плазмонного резонанса, что ограничивает эффективность работы ячеек Гретцеля.

В литературе изучаются возможности использования в фотовольтаике полупроводниковых наночастиц, обладающих относительно малым поглощением. При этом рассматривается широкий спектр моделей, основанных на разных физических механизмах. В их числе создание ячеек на базе перехода Шоттки в контакте полупроводник-металл [7], использование с обедненными гетеропереходами [8], гибридные ячейки с полупроводниковыми наночастицами и перовскитами [9] и различные варианты, связанные с взаимодействиями полупроводниковых наночастиц другими наноструктурами [10], а также полупроводниковые наночастицы как сенсибилизаторы в традиционных ячейках Гретцеля [11]. Целью данной работы является исследование влияния полупроводниковых наночастиц на характеристики сенсибилизаторов ячеек Гретцеля, в которых в качестве сенсибилизаторов используется краситель дифталоцианин лютеция с наночастицами карбида кремния.

Дифталоцианин лютеция, в отличие от простых фталоцианинов, хорошо растворим в органических растворителях. В отличие от описанного в [12] подхода, при котором наночастицы внедрялись в матрицу  $\text{TiO}_2$  и меняли тем самым характеристики матрицы, в данной работе полупроводниковые наночастицы используются для модификации характеристик красителя в первую

очередь с целью оптимизации характеристик поглощения и передачи электронов в фотоактивном слое.

## Экспериментальная часть

Для получения образцов использовали следующие вещества: дифталоцианин лютеция ( $\text{LuPc}_2$ ), наночастицы карбида кремния ( $n\text{SiC}$ ) и тетрагидрофуран (ТНФ). Комплексное соединение дифталоцианина лютеция имеет вид  $[\text{Lu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)_2]$ .

Образец 1 представляет собой исходный раствор дифталоцианина лютеция объемом 2 ml ( $\text{LuPc}_2 + \text{THF} - 2 \text{ ml}$ ).

Образец 2 был получен путем смешивания исходного раствора дифталоцианина лютеция объемом 1 ml с исходным раствором наночастиц карбида кремния объемом 1 ml ( $\text{LuPc}_2 + \text{THF} 1 \text{ ml} + n\text{SiC} + \text{THF} 1 \text{ ml}$ ).

Образец 3 представляет собой исходный раствор наночастиц карбида кремния объемом 2 ml ( $n\text{SiC} + \text{THF} - 2 \text{ ml}$ ).

Исходный раствор дифталоцианина лютеция был получен путем смешивания порошка  $\text{LuPc}_2$  массой 2 mg в растворителе ТНФ объемом 25 ml. Молярная масса  $\text{LuPc}_2$  составляет 1199 g/mol. Молярная концентрация дифталоцианина лютеция в тетрагидрофуране составила  $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

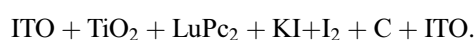
Исходный раствор наночастиц карбида кремния был получен следующим образом. Порошок с наночастицами карбида кремния был получен методом лазерно-индуцированного пиролиза путем смешивания газов моносилана  $\text{SiH}_4$  и ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  при температуре  $1500^\circ\text{C}$ . Порошок темного цвета с наночастицами карбида кремния ( $n\text{SiC}$ ) массой 3 mg растворили в 10 ml в тетрагидрофуране (ТНФ) марки ХЧ. Раствор диспергировали на ультразвуковой установке (УЗ) мощностью 100 W с 5-ю интервалами по 30 c с перерывами по 30 s. Полученная суспензия подверглась действию центрифуги со скоростью вращения 8000 rpm в течение 5 min. Затем жидкость над осадком декантировали и получили желтый слабо опалесцирующий раствор. Полученный коллоидный раствор разбавили в 2 раза ТНФ, снова отцентрифугировали 45 min при 8000 rpm. Декантированный раствор использовали для получения образцов.

Для приготовления ячеек Гретцеля использовали следующие вещества: краситель дифталоцианин лютеция ( $\text{Pc}_2\text{Lu}$ ) в качестве фотосенсибилизатора, раствор йода с йодистым калием ( $\text{KI} + \text{I}_2$ ) в качестве электролита, диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) в качестве среды для диффузии электронов, стекло с покрытием оксида индия и олова (ITO) в качестве электродов, наночастицы карбида кремния ( $n\text{SiC}$ ) в качестве добавки в органические красители.

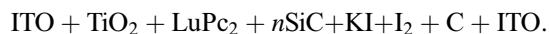
Для получения электролита ( $\text{KI} + \text{I}_2$ ) навеску 1.67 g йодида калия и 0.25 g кристаллического йода растворили в 20 ml этиленгликоля  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$ .

Для получения композита диоксида титана с ITO провели следующие операции. Порошок  $\text{TiO}_2$  разме-

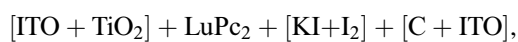
шали в этиленгликоле и затем в лимонной кислоте. Полученную смесь нанесли на пленку ITO на стекле и провели термообработку при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 30 min. После термообработки начальный композит  $\text{TiO}_2 + \text{ITO}$  охладили на воздухе в течение 24 h. После охлаждения композиты  $\text{TiO}_2 + \text{ITO}$  пропитали раствором  $\text{LuPc}_2 + \text{THF}$ . Затем сложный раствор  $\text{TiO}_2 + \text{ITO} + \text{LuPc}_2 + \text{THF}$  был высушен в течение 24 h при температуре  $22^\circ\text{C}$ . В результате получили промежуточный раствор  $\text{ITO} + \text{TiO}_2 + \text{LuPc}_2$  светло-синего цвета. После этого раствор  $\text{ITO} + \text{TiO}_2 + \text{LuPc}_2$  пропитали раствором  $\text{KI} + \text{I}_2$  в этиленгликоле и на пропитанные стороны напылили проводящие слои углерода. Далее на слои углерода прикрепили другое стекло с ITO. Окончательный композит условно обозначили



При добавлении наночастиц карбида кремния ( $n\text{SiC}$ ) в дифталоцианин лютеция был получен композит



В результате технологических операций получили два композита в виде сэндвича, которые фактически представляли собой ячейки Гретцеля. Первая (контрольная) ячейка Гретцеля была условно обозначена как



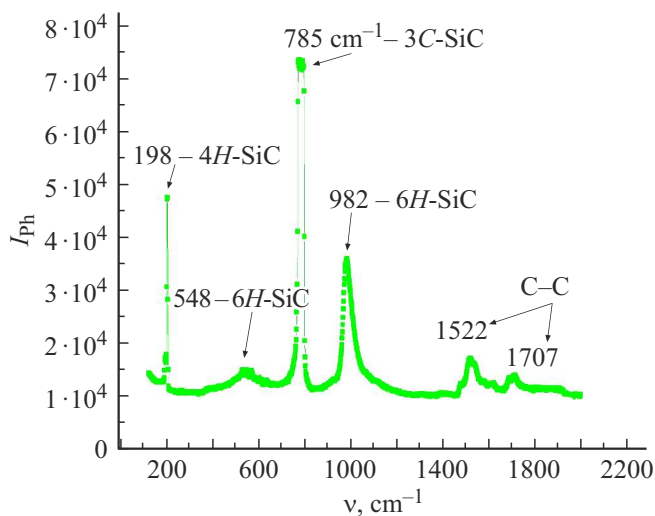
а вторую ячейку Гретцеля обозначали как



Форма, размеры и фазовый состав наночастиц карбида кремния определены методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEOL JSM-5910 LV. Спектры поглощения растворов красителей (фотосенсибилизаторов) получены на спектрометре Option Optics 2000 с динамическим диапазоном 300–1100 nm. В качестве источника излучения использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 mW. Обработка растворов с красителями и наночастицами карбида кремния ультразвуком была выполнена на установке УЗДН-2Т. Термообработка диоксида титана на стеклянной подложке с ITO проводилась в муфельной печи ПМ-8.

## Результаты и их обсуждение

Для наночастиц карбида кремния были сняты микрофотография и дифрактограмма с целью определения размера, формы и фазового состава, которые подробно представлены в работе [13]. В ней были определены форма наночастиц карбида кремния в основном сферическая, размеры в диапазоне 7–14 nm и фазовый состав. Анализ дифрактограммы [13] показал наличие двух полиморфных наночастиц карбида кремния 3C-SiC и 2H-SiC.



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света на наночастицах карбида кремния.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) наночастиц карбида кремния ( $n\text{SiC}$ ) при температуре  $23^\circ\text{C}$  показаны на рис. 2.

В спектре КР (рис. 2) присутствуют максимумы при  $\nu_m = 198, 548, 785, 982, 1522$  и  $1707\text{ cm}^{-1}$ . Максимумы КР при  $1522$  и  $1707\text{ cm}^{-1}$  соответствуют наночастицам углерода и поэтому нами рассматриваться не будут. Максимумы КР при  $\nu_m = 198, 548, 785, 982\text{ cm}^{-1}$  соответствуют наночастицам карбида кремния. Максимум КР при  $\nu_m = 198\text{ cm}^{-1}$  обусловлен политипом  $4H\text{-SiC}$ . Максимум КР при  $\nu_m = 548\text{ cm}^{-1}$  соответствует политипу  $6H\text{-SiC}$ . Максимум КР при  $\nu_m = 785\text{ cm}^{-1}$  вызван политипом  $3C\text{-SiC}$ . И, наконец, максимум при  $\nu_m = 982\text{ cm}^{-1}$  обусловлен политипом  $6H\text{-SiC}$ . Отметим, что интенсивность пика КР  $\nu_m = 785\text{ cm}^{-1}$  (политип  $3C\text{-SiC}$ )  $I_{\text{ph}} = 7 \cdot 10^4$  — наибольшая из всех пиков. Интенсивность пика КР  $\nu_m = 198\text{ cm}^{-1}$  (политип  $4H\text{-SiC}$ ) составляет порядка  $I_{\text{ph}} = 4.5 \cdot 10^4$ , т.е. интенсивность КР в 1.5 раза меньше, чем для политипа  $3C\text{-SiC}$ . Интенсивности пиков КР  $\nu_m = 548\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_m = 982\text{ cm}^{-1}$  (политип  $6H\text{-SiC}$ ) равны соответственно  $I_{\text{ph}} = 1.5 \cdot 10^4$  и  $3.5 \cdot 10^4$ , т.е. интенсивность КР соответственно в 4.6 и 2 раза меньше для политипа  $3C\text{-SiC}$ .

Анализ спектра комбинационного рассеяния показывает наличие трех политипов наночастиц карбида кремния  $3C\text{-SiC}$ ,  $4H\text{-SiC}$  и  $6H\text{-SiC}$ .

В спектре поглощения наночастиц карбида кремния в видимом диапазоне при температуре  $23^\circ\text{C}$  (рис. 3) были обнаружены максимумы  $\nu_m = 372, 388$  и  $521\text{ nm}$ .

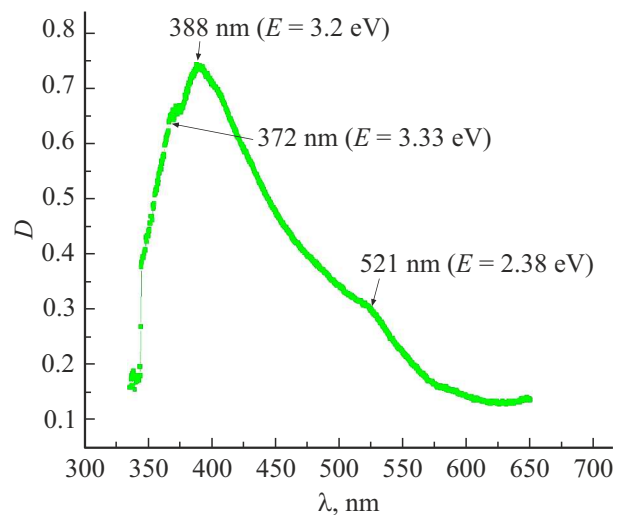
Анализ спектра поглощения показывает наличие трех разных политипов наночастиц карбида кремния:  $2H\text{-SiC}$ ,  $4H\text{-SiC}$  и  $3C\text{-SiC}$ . Максимум на длине волны  $372\text{ nm}$  ( $E = 3.33\text{ eV}$ ) соответствует политипу  $2H\text{-SiC}$ . Максимум поглощения на длине волны  $388\text{ nm}$  ( $E = 3.2\text{ eV}$ ) обусловлен политипом  $4H\text{-SiC}$ . Максимум поглощения излучения на длине волны  $521\text{ nm}$  ( $E = 2.38\text{ eV}$ ) со-

ответствует политипу  $3C\text{-SiC}$ . Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов [14].

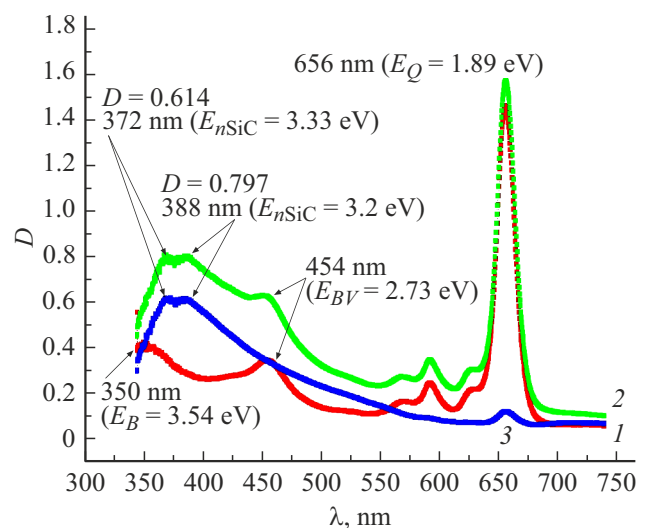
Таким образом, на основе анализа данных электронной микроскопии, спектров комбинационного рассеяния и поглощения излучения, в наночастицах карбида кремния обнаружены четыре политипа:  $3C\text{-SiC}$ ,  $2H\text{-SiC}$ ,  $4H\text{-SiC}$  и  $6H\text{-SiC}$ . При этом основная часть наночастиц карбида кремния образуется в виде политипов  $3C\text{-SiC}$  и  $4H\text{-SiC}$ , и лишь незначительную их часть составляют политипы  $2H\text{-SiC}$  и  $6H\text{-SiC}$ .

Спектры поглощения растворов дифталоцианина лютеция в тетрагидрофуране (образцы 1, 2, 3) в присутствии наночастиц карбида кремния, измеренные при температуре  $23^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 4.

В спектрах обнаружены следующие максимумы:  $\lambda_m = 656\text{ nm}$  ( $Q$ -полоса  $\text{LuPc}_2$ ),  $\lambda_m = 454\text{ nm}$  ( $BV$ -полоса



**Рис. 3.** Спектр поглощения наночастиц карбида кремния.



**Рис. 4.** Спектры поглощения растворов  $\text{Pc}_2\text{Lu} + \text{THF} - 2\text{ ml}$  красный (образец 1),  $\text{Pc}_2\text{Lu} + \text{THF} - 1\text{ ml} + n\text{SiC} - 1\text{ ml}$  — желтый (образец 2),  $n\text{SiC} + \text{THF} - 2\text{ ml}$  синий (образец 3).

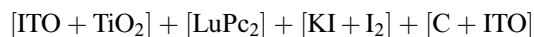
LuPc<sub>2</sub>),  $\lambda_m = 350$  nm (*B*-полоса LuPc<sub>2</sub>) и три пика наночастиц SiC  $\lambda = 372, 388$  и  $521$  nm.

Поглощение излучения в диапазоне с максимумом  $\lambda_m = 656$  nm происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях бензольных колец ( $n = 13$ ) и сопряженных двойных азот-азотных связях ( $n = 6$ ), где  $n$  — число сопряженных двойных связей. Всего в молекуле фталоцианина (без комплексообразователя)  $38\pi$ -электронов. Пик поглощения (*Q*-полоса  $\lambda_m = 656$  nm) образца 1 (LuPc<sub>2</sub> + THF) соответствует электронному переходу с HOMO  $2b_1$  на LUMO  $6e_3$  ( $\pi$ - $\pi^*$ -переходы) с энергетическим интервалом  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.89$  eV. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состоянием. Оптическая плотность *Q*-полосы достигает значений в диапазоне  $D = 1.4$ – $1.5$ . Это самая интенсивная полоса поглощения красителя дифталоцианина лютеция. Поглощение излучения в диапазоне с максимумом  $\lambda_m = 454$  nm происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях бензольных колец ( $n = 13$ ), т.е. излучение поглощается на  $26\pi$ -электронах. Полоса поглощения с максимумом  $\lambda_m = 454$  nm (*BV*-полоса) соответствует электронному переходу с HOMO  $5e_1$  на LUMO  $2a_2$  ( $\pi$ - $\pi^*$ -переходы) с энергетическим интервалом  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 2.73$  eV. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состоянием. Оптическая плотность *BV*-полосы равна  $D = 0.3$ , которая в 5 раз меньше *Q*-полосы. Отметим, что полосы поглощения *Q* и *BV* не дают вклада в полезное поглощение света, которое влияет на величину КПД ячеек Гретцеля. Пик поглощения (*B*-полоса  $\lambda_m = 354$  nm) соответствует электронному переходу HOMO  $4a_1$  на LUMO  $6e_1$  ( $\pi$ - $\pi^*$ -переходы) с энергетическим интервалом  $E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.54$  eV. Электронный переход  $4a_1 \rightarrow 6e_1$  (*B*-полоса) возникает у дифталоцианина лютеция благодаря поглощению излучения на сопряженных двойных углерод-азотных связях пиррольных колец ( $n = 6$ ), т.е. излучение поглощается на  $12\pi$ -электронах. Оптическая плотность в *B*-полосе образца 1 равна  $D = 0.4$ . Именно *B*-полоса поглощения образца 1 является основным оптическим диапазоном, который влияет на величину КПД ячеек Гретцеля.

Заметное увеличение поглощения в интервале длин волн  $350$ – $500$  nm для образцов 2 и 3 (рис. 4) свидетельствует о сильном взаимовлиянии наночастиц карбида кремния и молекул дифталоцианина лютеция. Наночастицы карбида кремния обладают повышенной адсорбционной активностью. Благодаря своей большой удельной поверхности и избытку поверхностной энергии наночастицы карбида кремния легко адсорбируют на своей поверхности молекулы дифталоцианина лютеция, что и приводит к передаче энергии от молекул красителя к полупроводниковым наночастицам [13]. Процесс адсорбции происходит благодаря ван-дер-ваальсовым силам. Оптическая плотность в максимумах поглощения  $372$  и  $388$  nm составляет порядка  $0.6$ , в 2 раза больше

оптической плотности в *B*-полосе дифталоцианина лютеция. Близость максимумов поглощения *n*SiC и *B*-полосы дифталоцианина лютеция способствует обмену энергией между их энергетическими уровнями, что видно на рис. 4 для *B*-полосы дифталоцианина лютеция. Электроны на молекулярной орбитали LUMO ( $E = 3.54$  eV) молекул дифталоцианина лютеция переходят в зону проводимости наночастиц карбида кремния с энергией  $3.2$  и  $3.33$  eV. Как отмечалось ранее, этим энергиям соответствуют политипы карбида кремния *2H*-SiC и *4H*-SiC. Так как концентрации политипов *4H*-SiC и *2H*-SiC отличаются незначительно, то передача энергии от молекул дифталоцианина лютеция происходит на обоих политипах. Другими словами, добавление наночастиц карбида кремния в краситель дифталоцианин лютеция значительно увеличивает поглощение излучения и тем самым улучшает поглощающие свойства комплекса краситель + полупроводниковые наночастицы. Это в свою очередь должно улучшить характеристики ячейки Гретцеля.

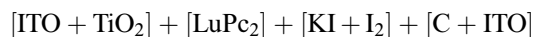
Были измерены основные характеристики контрольной ячейки Гретцеля



и ячейки Гретцеля с наночастицами карбида кремния в сенсibilизаторе



Для контрольной ячейки Гретцеля



получены следующие характеристики: напряжение холостого хода  $V_{OC} = 520$  mV, ток короткого замыкания  $I_{SC} = 150$   $\mu$ A и фактор заполнения  $FF = 0.34$ .

Максимальная мощность, снимаемая с единицы площади ( $1$  cm<sup>2</sup>), рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{max}} = V_{OC} I_{SC} FF \quad (1)$$

и составляет  $P_{\text{max}} = 27$   $\mu$ W.

Коэффициент полезного действия  $\eta$  можно получить по формуле:

$$\eta = [(V_{OC} I_{SC} FF) / P_L] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $P_L$  — мощность источника излучения, в нашем случае  $P_L = 2.5$  mW.

Подставляя значения в формулу (2), получим коэффициент полезного действия  $\eta = 1\%$ . Для ячейки Гретцеля с наночастицами карбида кремния в сенсibilизаторе



получили следующие характеристики: напряжение холостого хода  $V_{OC} = 560$  mV, ток короткого замыкания  $I_{SC} = 350$   $\mu$ A, фактор заполнения  $FF = 0.34$ .

Подставляя значения в формулу (1), получим мощность  $P_{\max} = 67 \mu\text{W}$ . Подставляя значения в формулу (2), получим коэффициент полезного действия  $\eta = 2.7\%$ . Таким образом, были улучшены характеристики ячейки Гретцеля путем добавления наночастиц карбида кремния в дифталоцианин лютеция в качестве сенсibilизатора. При этом мощность увеличилась в 2.5, а коэффициент полезного действия ячейки Гретцеля вырос в 2.7 раза.

В данной работе получили стабильную ячейку Гретцеля с внедренными наночастицами карбида кремния в дифталоцианин лютеция в качестве фотосенсibilизатора с улучшенными характеристиками по мощности и коэффициенту полезного действия. Полученные нами данные по КПД и мощности ячеек Гретцеля также хорошо согласуются с данными других авторов [15].

## Заключение

Было проведено исследование влияния молекул дифталоцианина лютеция ( $\pi-\pi^*$ -электронные переходы) на оптические свойства наночастиц карбида кремния. Установлено, что интенсивность поглощения молекул дифталоцианина лютеция увеличивается при добавлении в краситель наночастиц карбида кремния. Данный факт можно объяснить дополнительным поглощением излучения на наночастицах карбида кремния из-за близости максимумов поглощения  $\text{LuPc}_2$  и  $n\text{SiC}$ .

В результате проведенных исследований комплексов дифталоцианин лютеция с наночастицами карбида кремния пришли к следующим заключениям.

1. Наночастицы карбида кремния, полученные методом лазерно-индуцированного пиролиза, имеют практически сферическую форму. Диаметр наночастиц изменяется от 7 до 14 nm. Сферические наночастицы карбида кремния имеют в своем составе четыре вида политипов:  $3C\text{-SiC}$ ,  $2H\text{-SiC}$ ,  $4H\text{-SiC}$  и  $6H\text{-SiC}$ . Основная часть наночастиц образуется в виде политипов  $3C\text{-SiC}$  и  $4H\text{-SiC}$ , а остальную часть составляют политипы  $2H\text{-SiC}$  и  $6H\text{-SiC}$ .

2. Добавление наночастиц карбида кремния в краситель дифталоцианин лютеция значительно увеличивает поглощение излучения и способствует увеличению поглощающих свойств фотосенсibilизатора.

3. В ячейках Гретцеля основная часть энергии при фотовозбуждении молекул дифталоцианина лютеция передается поли типу  $4H\text{-SiC}$ , а оставшаяся часть энергии (в 1.15 раза меньшая) передается поли типу  $2H\text{-SiC}$ .

4. Добавление наночастиц карбида кремния в сенсibilизатор дифталоцианин лютеция увеличивает мощность в 2.5 раза и в 2.7 раза коэффициент полезного действия ячейки Гретцеля.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.H. Zhao, A. Wang, M.A. Green. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1991–1993 (1998). DOI: 10.1063/1.122345
- [2] S.A. Kalogirou S.A. *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, 3rd edition, (Academic Press, 2017). DOI: 10.1016/C2015-0-01840-8
- [3] M.J. Jeong, K.M. Yeom, K.M. Kim, E.H. Jung, J.H. Noh. *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2419–2426 (2021). DOI: 10.1039/d0ee03312j
- [4] B. O'Regan, M. Gratzel. *Nature*, **353** (6346), 737–740 (1991). DOI: 10.1038/353737a0
- [5] C. Longo, M.-A. De Paoli. *J. Brazilian Chem. Soc.*, **14** (6), 889–901 (2003). DOI: 10.1590/S0103-50532003000600005
- [6] T. Jägeler-Hoheiselet, F. Selzer, M. Riede, K. Leo. *J. Phys. Chem. C.*, **118** (28), 15128–15135 (2014). DOI: 10.1021/jp5025087
- [7] K.W. Johnston, A.G. Pattantyus-Abraham, J.P. Clifford, S.H. Myrskog, D.D. MacNeil, L. Levina, E.H. Sargent. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (15), 151115 (2008). DOI: 10.1063/1.2912340
- [8] D.A.R. Barkhouse, R. Debnath, I.J. Kramer, D. Zhitomirsky, A.G. Pattantyus-Abraham, L. Levina, L. Etgar, M. Gratzel, E.H. Sargent. *Advanced Mater.*, **23** (28), 3134–3138 (2011). DOI: 10.1002/adma.201101065
- [9] Z.J. Ning, X.W. Gong, R. Comin, G. Walters, F. Fan, O. Voznyy, E. Yassitepe, A. Buin, S. Hoogland. *E. Sargent. Nature*, **523** (7560), 324–328 (2015). DOI: 10.1038/nature14563
- [10] G.-Y. Lan, Z. Yang, Y.-W. Lin, Z.-H. Lin, H.-Y. Liao, H.-T. Chang. *J. Mater. Chem.*, **19** (16), 2349–2355 (2009). DOI: 10.1039/B817000B
- [11] J.-H. Yum, S. Jang, R. Humphry-Baker, M. Gratzel. *J.-J. Cid, T. Torres, M.K. Nazeeruddin. Langmuir*, **24** (10), 5636–5640 (2008). DOI: 10.1021/la800087q
- [12] L. Jin, D. Chen. *Electrochim. Acta*, **72**, 40–45 (2012). DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.167
- [13] С.И. Расмагин, В.И. Красовский. *ЖТФ*, **91** (3), 490–494 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.03.50528.223-20 [S.I. Rasmagin, V.I. Krasovskii. *Technical Phys.*, **66** (3), 476–480 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221030208].
- [14] Р.А. Андриевский. *Успехи химии*, **78** (9), 889–898 (2007). [R.A. Andrievskii. *Russ. Chem. Rev.*, **78** (9), 821–831 (2009). DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004060].
- [15] Т.М. Сериков, Н.Х. Ибраева, О.Я. Исайкина, С.В. Савилов. *Журн. неорган. химии*, **66** (1), 107–114 (2021). [T.M. Serikov, N.K. Ibrayev, O.Y. Isaikina, S.V. Savilov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **66** (1), 117–123 (2021)].