

Толепберген К.К., Шабдан Е., Таурбаев Т.Т., Диханбаев К.К.

КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы

E-mail: t.kudaibergen@mail.ru

СОЗДАНИЕ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ TiO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Аннотация. В данной работе рассматривается технология изготовления тонкопленочного солнечного элемента сенсibilизированного красителем, т.е. так называемой ячейки Гретцеля, введения новых элементов в «сендвич» структуры слоистых покрытий. В частности в качестве красителя применяется антоциановый краситель хорошо взаимодействующий с наночастицами диоксида титана. В качестве раствора электролита между двумя электродами был использован этиленгликоль с кристаллическим иодидом.

Проводящее прозрачное покрытие ИТО ($InSnO$) было осаждено газоразрядным методом магнетронного распыления. Показаны микроструктуры покрытия TiO_2 до и после нанесения красителя в сканирующем электронном микроскопе. А также спектр поглощения фоточувствительного слоя TiO_2 с красителем. Измерены фотоэлектрические характеристики изготовленного образца солнечного элемента (СЭ).

Ключевые слова: диоксид титан, солнечный элемент, краситель, проводящее прозрачное стекло, спектр поглощения, сенсibilизация, быстрый термический отжиг.

Введение

В начале 90-91 годов было установлено, что процесс сенсibilизации представляет [1,2] собой внедрение возбуждённого в красителе электрона в структуру полупроводника как примеси, а не передачу энергии. Однако практическое использование этого эффекта для преобразования солнечной энергии в электричество было невозможным, ведь токи, получаемые сенсibilизацией электродов, состоящих из монокристаллических соединений, например, оксида цинка, были чрезвычайно малы.

Это связано с тем, что светочувствительный краситель был представлен лишь в виде единичного слоя на поверхности электрода, и, как следствие, контактная поверхность полупроводника и красителя была весьма и весьма узкая. Однако в 1976 году было показано [3,4], что более сильные токи могут быть получены, если заменить плоский слой монокристаллического оксида цинка пористым микрокристаллическим слоем, увеличивая тем самым площадь поверхности полупроводника, находящуюся в контакте с поглощающим свет красителем.

Интерес, такого рода ячейкам значительно возрос, с выходом в свет статьи Михаэля Гретцеля, опубликованной в журнале «Nature» [2], в котором он утверждает, что солнечные преобразователи эффективностью более 7% процентов могут быть получены с использованием мезопористого слоя оксида титана.

С физической точки зрения принцип работы тонкопленочного солнечного элемента с красителем состоит в том, что кванты света, попадая на молекулы красителя, поглощаются электронами, в результате чего, электроны переходят в возбуждённое состояние и инжектируются в молекулы оксида титана. Образовавшиеся в красителе дырки заполняются электронами вещества электролита, после чего он диффундирует к аноду и восстанавливается за счет электронов вещества анода (платина или графит).

В этой работе выполнены некоторые технологические дополнения при разработке солнечного элемента сенсibilизированного антоциановым красителем.

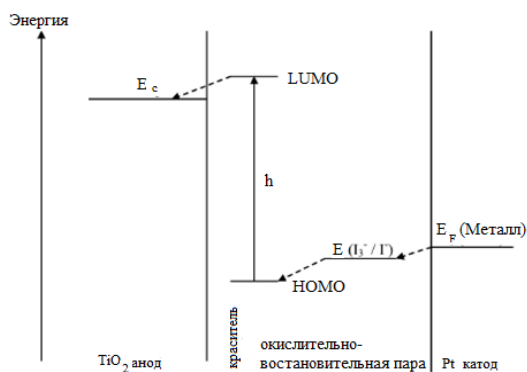


Рисунок 1 – Энергетическая схема СЭСК на основе диоксида титана с красителем, где LUMO- низшая вакантная молекулярная орбиталь, HOMO - высшая занятая молекулярная орбиталь

В качестве электролита обычно используют йод, растворенный в ацетонитриле или в других растворах, поэтому в ячейке образуется редокс-пара йодид-трийодид [4]. В данной работе в качестве электролита был использован кристаллический йод с добавлением этиленгликоля и йодистого калия.

Методика эксперимента

Подготовка подложек. Все стадии приготовления образцов тонкоплёночного солнечного элемента проводились нами при комнатной температуре. В качестве основы образцов использовались стеклянные или кварцевые подложки с прозрачным проводящим слоем размером порядка 10x10 мм. Подложки очищались в моющем средстве в течение 30 минут при температуре 40°C с помощью ультразвуковой мойки. Далее подложки промывались в деионизованной воде и повторно помещались в ультразвуковую мойку на 30 минут, где очищались в изопропиловом спирте. Затем подложки высушивали в сушильном шкафу.

Нанесение слоя диоксида титана. Процесс нанесения слоя состоял из распределения заданного объёма пасты диоксида титана с помощью шпателя. В качестве шпателя использовалось стеклянная палочка с отполированными краями. Для получения необходимой толщины слоя на стеклянную подложку наклеивался скотч толщиной примерно 100 мкм. После распределения нужного

объёма пасты происходило медленное выпаривание растворителя на плитке для того, чтобы полученный слой диоксида титана не отслаивался от подложки. В итоге толщина получаемого слоя была в пределах от 10 до 12 мкм.

Процесс отжига. Спекание поверхности пористой плёнки TiO_2 проводилось с помощью быстрого светотермического отжига, при этом скорость охлаждения выбиралась так, чтобы можно было избежать раскаливания стекла (охлаждение от 450°C до 60-80°C за 1 минуту). Спекание проводилось при температуре 450°C в течение 45 секунд. Полученный электрод охлаждался до температуры 70°C и оставлялся при этой температуре до его помещения в раствор красителя, чтобы избежать поглощения воды вследствие капиллярных эффектов.

Пропитка красителем. Краситель растворялся в смеси ацетонитрила (CH_3CN): 10 мг красителя на 100 мл раствора. Охлаждённый выше до 70°C электрод помещался в раствор красителя лицевой стороной электрода вверх (слой диоксида титана сверху). Процесс пропитки был выполнен при комнатной температуре за время 1-2 часов, в зависимости от толщины слоя диоксида титана.

Изготовление противоположенного электрода. Обратный электрод изготовлен также из стекла с прозрачным проводящим слоем из ИТО (InSnO). На верх этого слоя простым распылением были нанесены тонкие графитовые покрытия. После нанесения вещества, подложка нагревается для того, чтобы весь растворитель испарился. Далее производится процесс отжига при температуре 450°C в течение 10 минут.

Обсуждение результатов

Технология изготовления солнечного элемента на основе TiO_2 на поверхности которого, адсорбированы поглощающие солнечным излучением молекулы красителя, была проведена по следующей планарной структуре показанного на рисунке 2.

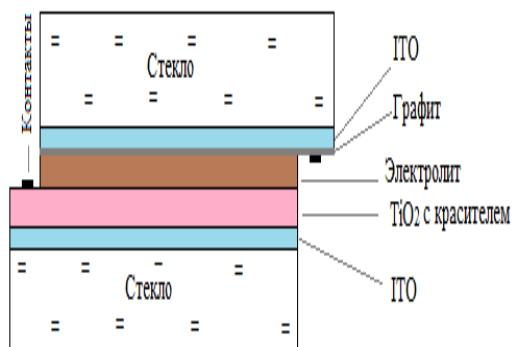
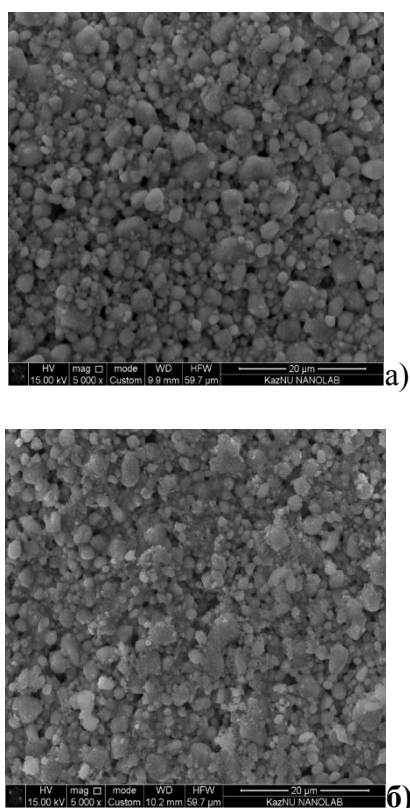


Рисунок 2– Конструкция планарной структуры СЭСК, где ITO (InSnO)

Поскольку в результате отжига плёнки TiO_2 происходят изменения в толщине, в пористости и в фазовом составе, а также в размере частиц TiO_2 , то первоначально были измерены структуры на электронном сканирующем микроскопе диоксида титана до и после внедрения красителя. На рисунках 3 (а, б) показаны микроstructures TiO_2 .



а) - СЕМ изображения TiO_2 , осаждённого на поверхности кварцевого стекло
б) – СЕМ после насыщения поверхности диоксида титана антоциановым красителем

Рисунок 3 - СЕМ изображения TiO_2

Из сравнения морфологии видно, что после пропитки красителем микрокристаллы более смазанные с мелкими кристаллитами оксида титана и свободные места заполнены молекулами красителя.

Обычно, чистый порошкообразный TiO_2 практически не поглощает падающий свет в видимой области спектра. Однако, при внедрении красителя в TiO_2 становится активным поглотителем света.

Было измерен спектр поглощения света после отжига диоксида титана с красителем на установке «Shimadzu» в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. Из рисунка 4 видно, что сильное поглощение света происходит в коротковолновой области длин волн в диапазоне 400-500 нм. В видимой области спектр незначительно падает. Таким образом, полученная плёнка TiO_2 сенсibilизированного красителем в широкой области спектра является поглотителем видимого света.

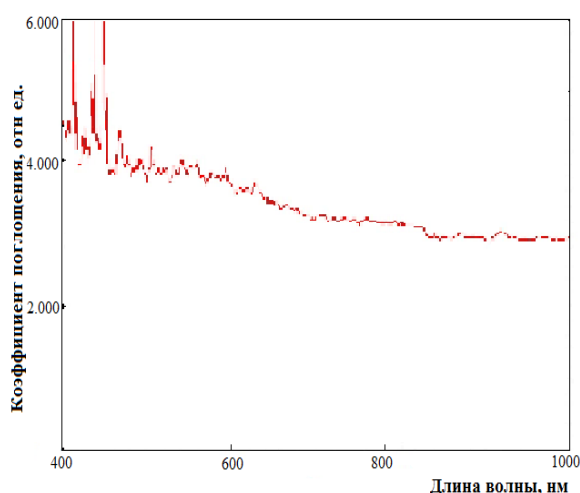


Рисунок 4- Спектр поглощения света в плёнке TiO_2 с красителем

Вольтамперные характеристики СЭ на основе TiO_2

Вольтамперная характеристика готового образца СЭ на основе TiO_2 с красителем измерялась на установке Л2-56, при освещении вольфрамовой нити накаливания и мощностью излучения света 87 мВт/см^2 (рисунок 5).

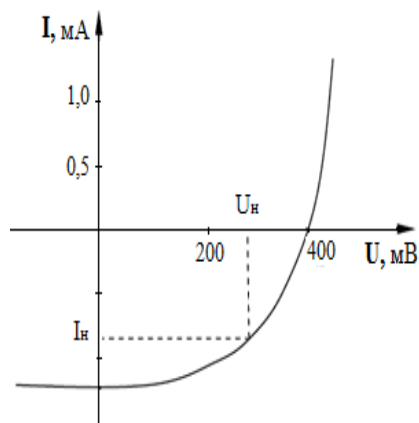


Рисунок 5 – ВАХ СЭ на основе TiO_2 сенсibilизированного красителем

Из ВАХ СЭ определили выходные параметры изготовленного образца СЭ. Напряжение холостого хода $U_{\text{хх}}$ составило 400 мВ, ток короткого замыкания 2,5 мА. Коэффициент заполнения порядка 0,6.

Тем не менее, эффективность полученного образца получилась низкой, из-за уменьшения плотности тока короткого замыкания. В случае выбора эффективного красителя: бипиридина Ru (рутений комплекс) BF_4 [5], и ионно-обменного электролита, а также оптимизация толщины светопроводящего покрытия и толщины диоксида титана, можно будет резко поднять параметры плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода.

Заключение

Разработана дешёвая технология изготовления тонкопленочного СЭ (солнечного элемента) на основе TiO_2 сенсibilизированного красителем с использованием новых

материалов и элементов планарной технологии.

Отсняты микроструктуры СЭМ плёнки TiO_2 до и после внедрения красителя, а также спектр поглощения сенсibilизированного диоксида титана является поглощающим свет покрытия в широкой области длин волн от 400 до 1000 нм.

Измерены вольтамперные характеристики сенсibilизированного СЭ, где выходные параметры СЭ составили: $U_{\text{хх}} = 400$ мВ, $I_{\text{кз}} = 2,5$ мА и коэффициент заполнения 0,6.

Список литературы

- 1 M. Gratzel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2004), 164 P. 3–14.
- 2 Brian O'regan, Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 353. - 1991, P. 737 - 740 doi:10.1038/353737a0
- 3 Tulloch, G. E. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004. Vol. 164, № 1–3. P. 209–219.
- 4 Н. Tsubomura, М. Matsamura, Y. Noyamura, Т. Amamiya, Dye-sensitized solar cell. *Nature*, 1976, 261, 402.
- 5 Малюков С.П., Саенко А.В. Моделирование поглощения солнечного излучения плёнкой TiO_2 в сенсibilизированном красителем солнечном элементе // *Известия ЮФУ. Технические науки. Тематический выпуск «Интеллектуальные САПР»*. – Таганрог, ТТИ ЮФУ, 2010. – № 12. – С. 148–153.

Принято к печати 25. 07.2016

Толепберген К.Ж., Шабдан Е., Таурбаев Т.Т., Диханбаев К.К.

КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы

E-mail: t.kudaibergen@mail.ru

СОЗДАНИЕ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ TiO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Аннотация. В данной работе рассматривается технология изготовления тонкопленочного солнечного элемента сенсibilизированного красителем, т.е. так называемой ячейки Гретцеля, введения новых элементов в «сендвич» структуры слоистых покрытий. В частности в качестве красителя применяется антоциановый краситель хорошо взаимодействующий с наночастицами диоксида титана. В качестве раствора

электролита между двумя электродами был использован этиленгликоль с кристаллическим иодидом.

Проводящее прозрачное покрытие ITO (InSnO) было осаждено газоразрядным методом магнетронного распыления. Показаны микроструктуры покрытия TiO₂ до и после нанесения красителя в сканирующем электронном микроскопе. А также спектр поглощения фоточувствительного слоя TiO₂ с красителем. Измерены фотоэлектрические характеристики изготовленного образца солнечного элемента (СЭ).

Ключевые слова: диоксид титан, солнечный элемент, краситель, проводящее прозрачное стекло, спектр поглощения, сенсбилизация, быстрый термический отжиг.

Tolepbergen K.Zh., Shabdan E., Taurbayev T.T, Dikhanbayev K.K.
Kazakh National University. al-Farabi Kazakh National University, Almaty
E-mail: t.kudaibergen@mail.ru

CREATING SOLAR CELLS TiO₂ BASIS USING RAPID THERMAL ANNEALING

Abstract. In this paper we consider the technology for manufacturing thin-film solar cell is a dye sensitized, i.e, the so-called cell Gratzel, the introduction of new elements in the "sandwich" structure of the layered coating. In particular, as a dye used anthocyanin dye interacts well with nanoparticles titanium dioxide. In ethylene glycol was replaced with iodide crystal as an electrolyte solution.

The conductive transparent coating ITO (InSnO) was deposited by magnetron sputtering gas discharge. TiO₂ coating microstructure shows before and after application of the dye in a scanning electron microscope. Shows, the absorption spectra of the photosensitive layer of TiO₂ with a dye. We measured the photoelectric characteristics of manufactured sample solar cell (SC).

Keywords: DSSC (dye-sensitized solar cell), titanium dioxide, dye, conductive transparent glass, absorption spectrum, rapid thermal annealing.

Толепберген Қ.Ж., Шабдан Е., Таурбаев Т.Т., Диханбаев Қ.К.
аль-Фараби ат. ҚазҰУ, Алматы
E-mail: t.kudaibergen@mail.ru

ЖЫЛДАМ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚЫЗДЫРУДЫ ҚОЛДАНЫП TiO₂ НЕГІЗІНДЕГІ КҮН ЭЛЕМЕНТІН ҚҰРАСТЫРУ

Андатпа. Бұл жұмыста бояғышпен сенсбилизацияланған жұқа қабатты күн элементінің технологиясын жасау, яғни Гретцель атты уяшығын «сэндвич» құрылымының қабаттарына жаңа элементтерін енгізу арқылы қарастырылған. Айталақ, бояғыш ретінде диоксид титанның нанобөлшектерімен жақсы араласатын антоцианин бояғышы қолданылды. Ал, электролит ертіндісі ретінде кристалдық иодидті этиленгликоль қолданылды.

ITO (InSnO) токөткізгішті мөлдір қабаты газразрядты магнетрондық тозандатқыш әдісімен отырғызылды. TiO₂ қабатының микроқұрылымы бояғыш отырғызылғанға дейін және одан кейінгі бейнесі сканерлік электрондық микроскопта түсірілді. Мұнда, TiO₂ бояғышымен фотосезгіш қабатының жұтылыу спектрі келтірілген. Құрастырылған күн элементінің фотоэлектірлік сипаттамасы өлшенді.

Кілтті сөздер: БСКЭ (бояғышпен сенсбилизацияланған күн элементі), диоксид титан, бояғыш, токөткізгішті мөлдір қабат, жұтылу спектрі, жылдам термиялық қыздыру.