

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Текшина Екатерина Владимировна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ,
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ**

Специальность

1.4.15 – химия твердого тела

2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Козюхин Сергей Александрович

Москва - 2026

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	15
1.1 Сенсibilизированные солнечные элементы	15
1.1.2. Типы сенсibilизаторов	18
1.2 TiO₂ в солнечном элементе	21
1.2.1 Модифицирование функциональных слоев TiO ₂	22
1.3. ZnO	33
1.4. Гибкие ССЭ.....	43
1.5. Исследование деградации ССЭ.....	45
1.5.1. Причины деградации	45
1.5.2. Методы оценки стабильности ССЭ	46
1.5.3. Протоколы ресурсных эксплуатационных тестов	50
Выводы к главе 1.....	56
Глава 2. Экспериментальные методы исследования.	58
2.1. Методы исследования структуры материалов	58
2.1.1. Рентгенофазовый анализ.....	58
2.1.2. Оптические методы исследования	59
2.1.3. Динамическое рассеяние света.....	60
2.1.4. Исследование морфологии поверхности функциональных слоев.....	61
2.2. Методы исследования функциональных свойств материалов	62
2.2.1. Термогравиметрический анализ.....	63
2.2.2. Диэлькометрия тонких слоев.....	64
2.2.3. Электрохимические исследования (циклические вольтамперограммы, фотопотенциалы, вольтамперные характеристики).....	66
2.3. Методы оценки эффективности устройств солнечных элементов	68
2.3.1. Методика оценки эффективности преобразования солнечного света... ..	68

2.3.2. Методика оценки квантовой эффективности ячеек	70
2.4. Методика исследований деградации элементов с помощью климатической камеры.....	71
Выводы к главе 2.....	76
Глава 3. Изготовление фотоанодов для сенсibilизированных красителем солнечных элементов, разработка методики сборки ССЭ и их модификация.	77
3.1. Изготовление фотоанодов и устройств на основе TiO₂	77
3.1.1. Синтез пасты диоксида титана и создание фотоанодов на ее основе. ..	78
3.1.2. Модифицированная методика сборки солнечного элемента	86
3.1.3. Конструктивные особенности и изготовление фотоанодов для гибких солнечных элементов.	88
3.2. Модифицирование функциональных слоев фотоанода.....	92
3.2.1. Модифицирование фотоанодов TiO ₂ наночастицами кремния.....	93
3.2.2. Модификация полупроводникового слоя TiO ₂ нанонитями	97
Выводы к главе 3.....	98
Глава 4. Результаты и их обсуждение.....	99
4.1. Молекулярная структура и функциональные свойства органических красителей, использовавшихся в качестве сенсibilизаторов.	99
4.1.1. Результаты исследования свойств органических красителей (оптическое поглощение и расчет молярного коэффициента экстинкции).	101
4.1.2. Анализ спектров поглощения и эмиссии и определение энергии электронных переходов.....	102
4.2. Результаты исследований свойств фотоанодов и готовых устройств фотопреобразователей.	103
4.2.1. Диэлектрические характеристики.....	104
4.2.2. Экспериментальное определение эффективности фотоанодов на основе TiO ₂ по данным фотовольтаических измерений.....	111

4.2.2.1. Электрохимические измерения	111
4.2.2.3. Вольтамперные характеристики	117
4.2.3. Эффективность солнечных элементов на основе исследованных фотоанодов	120
4.2.4. Ресурсные испытания солнечных элементов в климатической камере.	122
4.3. Модифицирование функциональных слоев для ССЭ.....	126
4.3.1. Влияние модифицирования наночастицами кремния на эффективность фотоанодов на основе TiO_2	126
4.3.2. Влияние добавления нанонитей в полупроводниковый слой TiO_2	134
4.4. Обсуждение результатов и перспективы практического применения ССЭ	145
Выводы к главе 4.....	152
Заключение	155
Выводы	157
Список литературы	158
Список научных публикаций, в которых изложены основные научные результаты диссертации.....	175

Введение

Актуальность темы

Использование альтернативных источников энергии одна из ключевых научных и технологических задач в настоящее время. Эта область представляет собой одно из наиболее активно исследуемых направлений, и, как ожидается, сохранит свою актуальность на протяжении нескольких десятилетий. Под термином «возобновляемая энергия» понимается энергия, которую можно получить из ресурсов, основанных на самовосстанавливающихся источниках, например, солнечный свет, ветер, вода, геотермальное тепло, биомасса, отходы различного вида. Эти источники потенциально применимы для получения электроэнергии, которая необходима во всех секторах экономики. Спрос на эти ресурсы значительно возрастает, это обуславливается в том числе и тем, что ресурсы такого типа более экологичны, по сравнению с традиционными источниками энергии. В связи с этим актуальной задачей становится решение проблемы роста мирового энергопотребления при одновременном снижении выбросов парниковых газов для ограничения глобального потепления.

Основываясь на доступных данных, можно сказать, что прогнозируемый мировой спрос на электроэнергию к 2050 году составит 28 тераватт (ТВт) [1,2]. Солнечная энергия обладает наибольшим потенциалом для удовлетворения потребностей в возобновляемых источниках энергии в ближайшем будущем, по различным оценкам, потенциала солнечной энергии на поверхности Земли, получается 600 ТВт (при расчете из $1,7 \times 10^5$ ТВт солнечной энергии, достигающей поверхности нашей планеты). Таким образом, при использовании 10% эффективных солнечных ферм возможно обеспечение 60 ТВт энергии, а производство солнечных элементов за последние 15 лет развивалось со средним годовым темпом роста 30%.

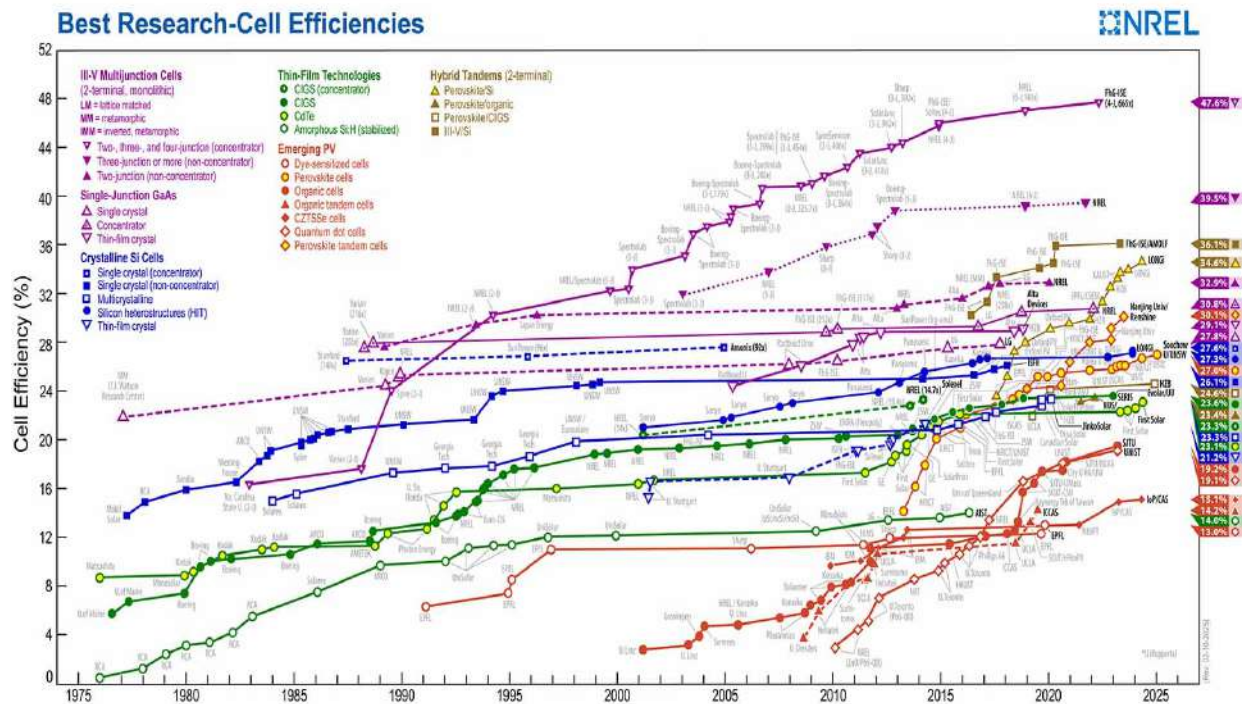


Рисунок 1. Самые высокие подтвержденные коэффициенты преобразования для исследовательских ячеек в различных фотоэлектрических технологиях по данным Национальной лаборатории по изучению возобновляемой энергии (NREL).

На рисунке 1 представлена фотоконверсионная эффективность различных типов солнечных элементов, включая сенсibilизированные солнечные элементы (ССЭ), на основе ежегодного анализа NREL с 1980 года по настоящее время. Следует отметить, что за последние 20 лет не было обнаружено материалов, способных существенно повысить эффективность ССЭ, в то время как перовскитные солнечные элементы стали перспективной фотоэлектрической технологией всего за одно десятилетие. Большинство исследований направлено на создание доступных, экологически безопасных, стабильных и эффективных ССЭ.

ССЭ это фотоэлектрические устройства, в которых используется анод с фотосенсибилизатором, способный поглощать фотоны и генерировать электрический ток, инжектируются в зону проводимости TiO_2 . Анод в таких устройствах часто выполняется из нанокристаллического (НК) мезопористого

оксида, например TiO_2 , что позволяет красителю адсорбироваться на большей площади поверхности. ССЭ уступают в эффективности кремниевым, но имеют ряд важных преимуществ, таких как низкая стоимость компонентов и простота процесса изготовления, что в конечном счете делает ССЭ более дешевыми по сравнению с кремниевыми. Устройства такого типа имеют сэндвич-структуру и могут быть использованы в портативных электронных устройствах и интерьерно-интегрированных фотоэлектрических системах благодаря своей легкости, гибкости и полупрозрачности.

Наиболее изучаемыми материалами для фотоанодов ССЭ по-прежнему остаются TiO_2 и ZnO и их модификации [3-9]. Эти соединения относятся к классу широкозонных полупроводников - материалов с шириной запрещенной зоны более 2 эВ. В отличие от традиционных полупроводников (например, Si, $E_g = 1.1$ эВ), их широкая зона (TiO_2 : ~3.2 эВ; ZnO : 3.1–3.3 эВ) дает возможность использовать эти вещества в качестве функциональных слоев в ССЭ. Особую значимость приобретает способность TiO_2 и ZnO интегрироваться с сенсбилизаторами, расширяя спектр поглощения света в видимой области, несмотря на исходно широкую запрещенную зону. Высокая стабильность, устойчивость к фотокоррозии и совместимость с органическими и металлоорганическими красителями делают их ключевыми материалами для эффективного преобразования солнечной энергии.

Существует два основных типа сенсбилизаторов: органические (безметалльные) и металлсодержащие, такие как красители на основе комплексных соединений рутения, иридия и осмия, демонстрируют высокую эффективность [10]. Недостатком таких соединений является высокая стоимость исходных компонентов и сложность синтеза. В сравнении с металлсодержащими красителями, безметалльные красители, в частности красители со структурой донор- π -акцептор (D- π -A), отличаются более простым синтезом, низкой стоимостью исходных материалов и возможностью варьировать цвета, но более низкой эффективностью фотопреобразования

(КПД) в составе ССЭ [11]. Помимо молекулярного дизайна сенсibilизатора, можно модифицировать отдельные компоненты СЭ: электролит, полупроводниковый функциональный слой. Благодаря этому, фотоэлементы на основе безметалльных красителей приблизились к значению КПД металлосодержащих сенсibilизаторов в устройствах фотопреобразователей [12]. Одним из направлений таких исследований является модифицирование полупроводникового слоя фотоанода (ФА). Существует множество подходов: введение волокон, нитей или других форм TiO_2 , а также добавление наночастиц (Si, Ag). Перечисленные выше подходы позволяют увеличить удельную площадь поверхности, улучшить перенос электронов и повысить эффективность устройств. Простота модификации этих соединений открывает широкие возможности для оптимизации устройств фотопреобразователей на их основе.

Таким образом, **целью** работы была разработка методов модификации полупроводникового слоя в ФА на основе НК диоксида титана, сенсibilизированного органическими красителями, установление корреляций между структурой и составом фотоанодов и эффективностью и стабильностью фотопреобразователей на их основе.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез НК полупроводниковых слоев и нанонитей TiO_2 с заданной морфологией, синтез НЧ кремния с узким дисперсным распределением по размерам. Получение нанокомпозитных слоев для модифицирования ФА для ССЭ с целью увеличения эффективности фотопреобразования (КПД).

2. Исследование оптических и адгезионных свойств впервые синтезированных безметалльных красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола и установление корреляций между молекулярной структурой красителей и эффективностью фотопреобразователей на их основе.

3. Комплексный анализ сенсibilизированных фотоанодов, выявление корреляции между молекулярной структурой красителя и

электрохимическими параметрами (время жизни электрона, время рекомбинации, длина диффузии электрона, потенциалы окисления и восстановления красителей), установление механизма переноса носителей заряда в ФА методом диэлькометрии.

4. Сборка ССЭ и фотовольтаические исследования в условиях освещения AM1.5 (Air Mass 1.5, 1000 Вт/м², 25 °С).

5. Исследование химической и эксплуатационной стабильности ССЭ при варьировании температуры и влажности среды в условиях климатических испытаний.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологическую основу диссертационного исследования составляют фундаментальные положения химии твердого тела, электрохимии и материаловедения, а также современные концепции нанотехнологий и фотовольтаики. Работа базируется на принципах целенаправленного модифицирования полупроводниковых материалов, установления взаимосвязи между их составом, структурой и функциональными свойствами. В основу исследования положен комплексный подход, включающий синтез и модифицирование наноструктурированных материалов, их структурную, морфологическую и спектральную характеристику, а также изучение фотоэлектрохимических свойств и эксплуатационных характеристик сенсibilизированных солнечных элементов.

Для решения поставленных задач были использованы: методы химического синтеза и модифицирования наноструктурированных материалов на основе диоксида титана, методы формирования фотоанодных слоев и сборки ССЭ. Для комплексной характеристики полученных функциональных материалов и устройств ССЭ был применен широкий спектр методов анализа. Для исследования структуры материалов - рентгенофазовый анализ (РФА). Комплекс оптических методов исследования - спектроскопия в видимом, ультрафиолетовом (УФ) и инфракрасном диапазонах, флуоресцентная спектроскопия, рамановская спектроскопия (или

комбинационное рассеяние света, КРС), ИК-спектроскопия, динамическое рассеяние света (ДРС). Для исследования морфологии поверхности функциональных слоев применялись - растровая электронная микроскопия (РЭМ), оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ). Для исследования функциональных свойств материалов были использованы: термогравиметрический анализ (ТГА), диэлькометрия тонких слоев, комплекс электрохимических исследований. Для оценки эффективности устройств ССЭ были использованы вольтамперные измерения, для оценки стабильности ССЭ - комплекс климатических испытаний. Обработка и интерпретация экспериментальных данных проводились с использованием современных программных средств и общепринятых физико-химических моделей, позволяющих установить взаимосвязь между составом, структурой и функциональными характеристиками исследуемых материалов и устройств.

Теоретическая и практическая значимость работы

Показана перспективность использования красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола для применения в ССЭ, созданы стабильные фотопреобразующие устройства их основе. Разработаны протоколы ускоренных климатических испытаний для оценки стабильности и деградации солнечных элементов в условиях термического и светового воздействия, применимые для широкого круга фотоактивных материалов, включая перовскитные.

Предложенные в работе методы модифицирования перспективны при масштабировании СЭ и их коммерческом производстве. Такие устройства применимы в портативной электронике и интерьерно-интегрированных модулях за счет своей легкости и полупрозрачности. Методики, разработанные в ходе работы, могут быть внедрены в лабораторную практику и использованы при подготовке специалистов в области нанотехнологий и наноматериалов.

Полученные материалы и экспериментальные данные могут быть использованы в учебных курсах, посвящённых наноматериалам, химии твёрдого тела и физико-химическим методам анализа.

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что модифицирование полупроводникового НК слоя TiO_2 частицами кремния субмикронного размера приводит к увеличению эффективности фотопреобразования за счет увеличения времени жизни и снижения времени транспорта электронов.

2. Установлены корреляции между молекулярной структурой красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола с 2-цианоакриловой и 5-(метилен)барбитуровой кислотой в составе якорных групп и их оптическими свойствами, позволяющие описать влияние природы якорной группы на процесс переноса заряда на границе раздела «НК TiO_2 – органический краситель».

3. Определены механизмы переноса носителей заряда в НК сенсibilизированных слоях TiO_2 на основе данных диэлькометрических исследований.

4. Показан механизм и определены количественные характеристики деградации сенсibilизированных солнечных элементов при климатических испытаниях в температурном диапазоне от -60 до $+55$ °C в течение 3 часов как в условиях освещения имитатором солнечного света, так и в темноте, разработаны соответствующие протоколы испытаний.

5. Определен механизм взаимодействия якорных групп органических красителей: 5-(метилен)барбитуровой кислоты и 2-цианоакриловой кислоты с поверхностью НК TiO_2 , впервые показано их влияние на эффективность фотопреобразования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сенсibilизация нанокристаллического TiO_2 органическими красителями приводит к изменению диэлектрических характеристик твёрдой

фазы, что связано с перераспределением заряда на границе раздела фаз и модификацией механизмов дипольной ионно-электронной релаксации.

2. Взаимосвязь между химическим составом якорной группы органического красителя и его способностью к хемосорбции на поверхности полупроводниковых оксидов, определяющей эффективность межфазного переноса заряда в фотопреобразователях; корреляции между молекулярной структурой и фотовольтаическими характеристиками.

3. Способ модифицирования полупроводникового слоя TiO_2 субмикронными частицами кремния, приводящий к изменению морфологии и электронных свойств и повышению эффективности фотогенерации и переноса заряда.

4. Механизмы деградации органических сенсбилизаторов в составе устройств фотопреобразователей при циклическом воздействии температуры, света и влажности; количественные параметры стабильности и долговечности в условиях ускоренных климатических испытаний.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается применением комплекса современных, взаимодополняющих экспериментальных методик и оборудования, согласованностью полученных экспериментальных данных для различных образцов, а также соответствием полученных результатов известным экспериментальным данным других авторов, полученным для аналогичных образцов. Результаты воспроизводимы и не противоречат друг другу. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), а также в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, что подтверждает их научную значимость и соответствие принятым в сообществе критериям качества. Результаты докладывались и обсуждались на профильных конференциях.

Апробация работы.

Результаты исследования отражены в 21 печатной работе, в том числе в 12 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты

в диссертационном совете ИОНХ РАН по специальности и отрасли наук, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus и в 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

28-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2021», (2021, Зеленоград, Россия). AMS13, AMS14, AMS12 аморфные и микрокристаллические полупроводники, (2025, 2023, 2021, Санкт-Петербург, Россия); Re2022, Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, (2022, Санкт-Петербург, Россия); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», (2021, Москва, Россия); 14, 15 конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, (2024, 2023, Москва Россия); International Conference “Functional Chalcogenides: Physics, Technology and Applications” (FunChaPTA-1), International Conference, (2024, Zelenograd, Russia).

Личный вклад автора.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, получении всех основных результатов, разработке и реализации воспроизводимых методов сборки и модификации, комплексной аттестации материалов, использованных в работе и самих ССЭ, проведении анализа с использованием большинства представленных в работе методов, подготовки публикаций по результатам работы.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, включающих в себя литературный обзор, экспериментальные методы исследования, практическую часть, результаты и их обсуждение, заключение, выводы и список цитируемой литературы.

Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка, 11 таблиц. Список цитируемой литературы включает 127 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Сенсibilизированные солнечные элементы

Сенсibilизированные солнечные элементы (ССЭ) представляют собой уникальный тип фотогальванических устройств, в которых вместо традиционного р-п-перехода используется фотосенсibilизированный анод. ССЭ уступают в эффективности кремниевым солнечным элементам, но имеют ряд важных преимуществ, таких как низкая стоимость компонентов и простота процесса изготовления, что в конечном счете делает сенсibilизированные солнечные элементы более дешевыми по сравнению с кремниевыми. Устройства такого типа имеют сэндвич-структуру и применимы в портативных электронных устройствах и интерьерно-интегрированных фотоэлектрических системах благодаря своей легкости, возможности получения гибких элементов, полупрозрачности и низкой стоимости изготовления по сравнению с кремниевыми элементами. Основными компонентами ССЭ являются фотоанод, сенсibilизатор, электролит, противоэлектрод (рисунок 1.1). Каждый из этих компонентов играет критически важную роль в обеспечении эффективности устройства, и их оптимизация необходима для повышения общей производительности.

Тонкое проводящее стекло является стандартной подложкой для ССЭ благодаря его экономической доступности, широкой распространённости и высокой оптической прозрачности в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах электромагнитного спектра. На одну из сторон подложки наносится слой прозрачного проводящего оксида (ТСО), который выполняет две важные функции: обеспечивает проникновение солнечного света в активный слой ячейки и проводит электроны к внешней электрической цепи. Наиболее распространёнными материалами для ТСО являются оксид индия, легированный оловом (ИТО), и оксид олова, легированный фтором (FTO). Эти материалы характеризуются низким удельным сопротивлением, обычно составляющим 10–20 Ом/кв при комнатной температуре, что минимизирует потери энергии на омическое сопротивление. На проводящую сторону

подложки наносится наноструктурированный широкозонный оксидный полупроводник (например, TiO_2 или ZnO), который выполняет функцию акцептора электронов и обеспечивает эффективный перенос заряда в устройстве. Краситель поглощает солнечный свет, переходя в возбуждённое состояние, и инжектирует электроны в зону проводимости полупроводника (например, TiO_2). Это основной процесс, запускающий генерацию электрического тока. Краситель должен обладать широким спектром поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях, а также стабильностью и эффективностью в переносе зарядов. Электролит обеспечивает восстановление окисленного красителя, передавая электроны от противоиэлектрода. Обычно используется редокс-пара, например, иодид/трииодид (I^-/I_3^-), которая циклически регенерирует краситель, поддерживая непрерывный процесс преобразования энергии. Противоиэлектрод (катод) катализирует восстановление окисленной формы электролита, замыкая электрическую цепь. Материалы противоиэлектрода, такие как платина или углерод, должны обладать высокой каталитической активностью и проводимостью для обеспечения эффективного переноса заряда.

1.1.1. Принцип работы

Принцип работы сенсibilизированного солнечного элемента основан на взаимодействии светочувствительного красителя с анодом, который обычно изготавливается из пористого материала, такого как диоксид титана (TiO_2). На рисунке 1.1. отражены этапы цикла фотопреобразования.

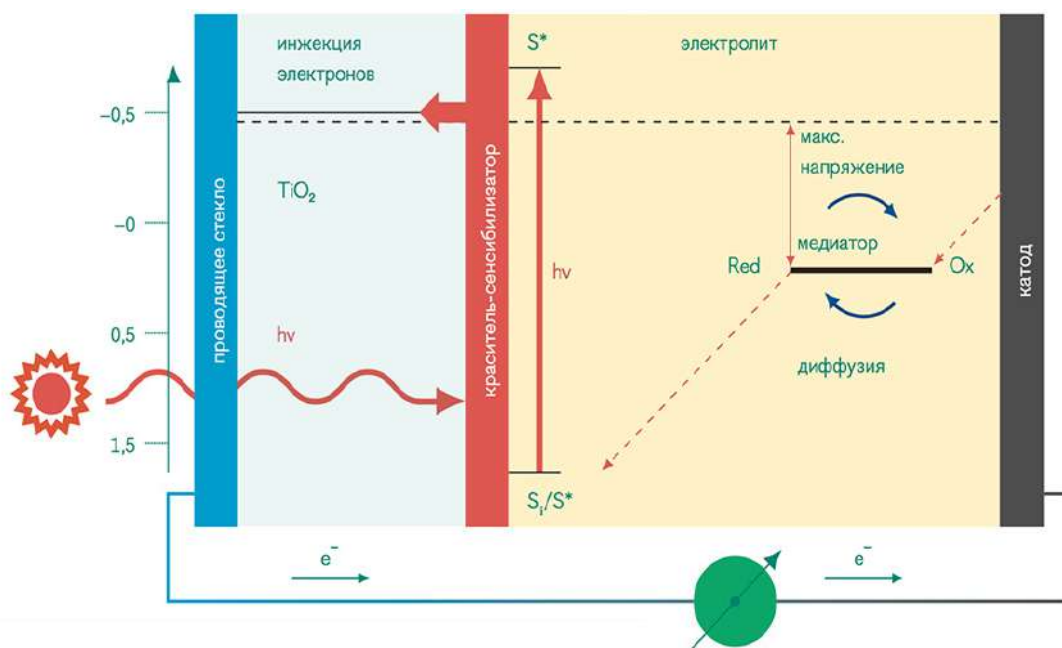


Рисунок 1.1. Устройство и принцип работы ССЭ.

Рабочий цикл ССЭ можно разделить на следующие этапы:

1. Поглощение света и генерация электронов.
2. Разделение экситонов и инжекция электронов от красителя к оксиду.
3. Перенос электронов.
4. Регенерация красителя.
5. Каталитическая реакция (перенос «дырок» к катоду).
6. Безизлучательная рекомбинация экситонов.
7. Рекомбинация заряда между оксидным фотоанодом и электролитом
8. Электронно-дырочная рекомбинация для регенерации красителя

Пористая структура TiO_2 обеспечивает большую площадь поверхности для контакта с красителем, что критически важно для повышения эффективности фотопреобразования. Увеличенная площадь контакта между красителем и анодом способствует более эффективному взаимодействию света с активным слоем. Помимо теоретического предела эффективности СЭ в 33%, наблюдается еще ряд ограничений, связанных с паразитными реакциями (6-8), которые также снижают КПД устройства. Поэтому в

основном, все методы модифицирования направлены на подавление этих процессов.

После того как электроны достигли анода, они проходят через внешнюю цепь к катоду, завершая электрическую цепь и вырабатывая полезную мощность. В этом процессе важную роль играет электролит, который обеспечивает перенос положительных зарядов (ионов) к аноду для компенсации отрицательного заряда, создаваемого движением электронов. Эффективность работы сенсibilизированного солнечного элемента зависит от множества факторов, включая выбор сенсibilизатора и качество используемых материалов.

1.1.2. Типы сенсibilизаторов

Эффективность и производительность сенсibilизированных красителем солнечных элементов зависит от различных факторов, включая выбор сенсibilизатора. Возможность использования молекул красителей для сбора света показана в работе О'Регана и Гретцеля в 1991. [13]

Существует ряд требований к красителям для эффективной работы в составе ССЭ, а именно, краситель должен обладать широким спектром поглощения [14-16], химической стабильностью, подходящим значением уровней низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) для эффективной инжекции заряда в полупроводник [17, 18], потенциалом регенерации красителя из электролита, высокими молярными коэффициентами экстинкции в видимой и ближней инфракрасной области для сбора света, хорошей фотостабильностью и растворимостью для затруднения рекомбинации [19, 20]. Кроме того, сенсibilизатор играет ключевую роль в процессе переноса электрона на границах раздела диоксид титана/краситель/электролит, что существенно влияет на производительность устройства. Структура красителя может способствовать эффективному введению электронов в зону проводимости диоксида титана, а также подавлять процессы рекомбинации.

В настоящее время существует два основных типа сенсibilизаторов, используемых в ССЭ: органические (безметалльные) и металлсодержащие.

Металлсодержащие сенсibilизаторы, такие как красители на основе рутения, играют ключевую роль в развитии высокоэффективных солнечных элементов, особенно в технологии сенсibilизированных солнечных элементов (ССЭ). Эти красители известны своей высокой эффективностью поглощения света и стабильностью, что делает их одними из наиболее популярных выборов для применения в фотогальванических устройствах. Например, рутениевые комплексы, такие как N3 и N719 [21], продемонстрировали эффективность преобразования солнечной энергии, превышающую 11%, благодаря своим уникальным оптическим и электрохимическим свойствам.

Одним из основных преимуществ неорганических сенсibilизаторов является их высокая фотостабильность [22]. В отличие от многих органических красителей, которые могут быстро деградировать под воздействием солнечного света, рутениевые комплексы сохраняют свою структуру и функциональность на протяжении длительного времени. Это делает их особенно привлекательными для коммерческого использования в солнечных элементах, где долговечность и надежность являются критически важными факторами.

Тем не менее, такие сенсibilизаторы имеют и свои недостатки.

Во-первых, они относительно дороги в производстве из-за высокой стоимости металлов (например, рутения и иридия) и сложных процессов синтеза. Это ограничивает их применение в массовом производстве солнечных элементов.

Во-вторых, несмотря на свою стабильность, рутениевые красители все же подвержены фотодеградации при длительном воздействии ультрафиолетового излучения и высокой температуры. Показано, что [23], что фотодегградация может происходить из-за разрушения координационных связей в комплексах рутения, что приводит к снижению эффективности солнечных элементов.

Органические сенсibilизаторы, красители, не содержащие металлов, представляют собой значимый класс материалов, используемых в ССЭ. Одним из главных преимуществ таких красителей является их низкая стоимость, что делает их особенно привлекательными для массового производства и коммерческого применения. Синтез органических красителей осуществляется из доступных и недорогих исходных компонентов, что способствует снижению общих затрат на производство солнечных элементов.

Тем не менее, органические сенсibilизаторы демонстрируют более низкую эффективность поглощения света по сравнению с неорганическими аналогами, такими как рутениевые комплексы. Это связано с ограниченной молярной экстинкцией и узким спектром поглощения некоторых органических красителей, что может снижать их способность эффективно преобразовывать солнечную энергию в электричество. Эффективность органических красителей может варьироваться от 3% до 7%, в то время как неорганические сенсibilизаторы способны достигать более 11%. Однако для массового производства и применения, органические красители могут быть более экономически выгодным решением для ССЭ. В настоящее время ведутся исследования по улучшению молекулярного дизайна красителей, которые могут не только обеспечивать высокую эффективность преобразования энергии, но и быть масштабируемыми, что особенно важно в условиях ограниченной доступности рутения. Разрабатываются новые органические сенсibilизаторы, основанные на структуре донор– π –акцептор (D– π –A) [24], где π -мостик может быть представлен цепями метеновых единиц или ароматическими соединениями, такими как тиофен. В качестве доноров часто используются трифениламин, индолин, перилены или кумарины, а в качестве акцепторов - цианоакриловая кислота или роданин-3-уксусная кислота, которые также содержат группы, через которые происходит связывание с поверхностью полупроводникового слоя (как правило, это карбоксильные группы).

Основываясь на представленной информации, можно сделать вывод, что дальнейшие исследования в области разработки новых органических сенсibilizаторов с улучшенными оптическими свойствами и устойчивостью к фотодеградациии являются актуальными. Результаты этих исследований позволят расширить возможности использования органических красителей в ССЭ и повысить их конкурентоспособность на рынке солнечной энергетики.

1.2 TiO₂ в солнечном элементе

Мезопористый слой играет ключевую роль в конструкции ССЭ, обеспечивая эффективное взаимодействие между фотосенсibilizатором и полупроводниковым материалом. Самым распространенным материалом, из которого изготавливается этот функциональный слой, является нанокристаллический диоксида титана (TiO₂).

Одним из основных преимуществ мезопористого слоя является возможность получения достаточно большой удельной площади поверхности, что позволяет большему количеству молекул красителей адсорбироваться на поверхности TiO₂. Это, в свою очередь, повышает количество фотонов, которые могут быть поглощены и преобразованы в электроны. Увеличение толщины мезопористого слоя может привести к значительному повышению выходного тока солнечного элемента за счет увеличения количества адсорбированных красителей и улучшения процессов переноса заряда [25], но и увеличить количества центров рекомбинации, за счет дефектов, которые могут присутствовать в более толстом слое. Кроме того, мезопористый слой обеспечивает эффективный транспорт электронов от возбужденных молекул красителей к проводящей основе солнечного элемента. Несмотря на то, что TiO₂ может быть фотокаталитически активен [26], в конструкции ССЭ в роли светопоглощающего слоя выступает сенсibilizатор, а диоксид титана выполняет вышеперечисленные функции, не являясь источником электронов.

Существует несколько форм TiO₂, которые используются в ССЭ:

- анатаз: это наиболее часто используемая форма диоксида титана в устройствах в ССЭ благодаря высокой подвижности электронов, хорошим светоулавливающим свойствам и высокой площади поверхности;

- рутил: реже используется, из-за его более низкой подвижности электронов и стабильности по сравнению с анатазным. НЧ TiO_2 широко используются благодаря высокой площади поверхности и хорошим свойствам переноса электронов;

- нанотрубки: было показано, что нанотрубки TiO_2 улучшают работу ССЭ за счет увеличения площади поверхности и эффективности переноса электронов. - Монокристаллический TiO_2 в форме наностержней или нанопроволок использовался для повышения эффективности работы ССЭ благодаря улучшенной эффективности сбора света и повышенному транспорту электронов.

Также нередко встречаются варианты комбинации этих форм.

С тех пор, как О'Реган и Гретцель предложили применять мезопористую пленку диоксида титана в качестве основы для светоулавливающих устройств, одной из главных задач в работе ученых стала оптимизация функционального слоя TiO_2 , [27] для уменьшения потерь во время сбора заряда и увеличения светособирающей способности функционального слоя. Исследования в этой области могут привести к разработке более эффективных материалов и технологий для создания высокоэффективных солнечных элементов.

Тем не менее мезопористые структуры могут содержать большое количество поверхностных дефектных центров, которые действуют как центры рекомбинации на границе между проводящим слоем и электролитом, тем самым снижая РСЭ [28].

1.2.1 Модифицирование функциональных слоев TiO_2 .

Мезопористые слои в ССЭ могут быть модифицированы несколькими способами для повышения эффективности элементов. Некоторые распространенные модификации включают:

- модифицирование поверхности (добавление различных функциональных групп на поверхность мезопористого слоя для повышения стабильности ячейки, улучшения эффективности сбора света и снижения рекомбинационных потерь);

- модифицирование материалов (мезопористый слой может быть модифицирован путем изменения материала, используемого в его конструкции. Например, использование нанотрубок диоксида титана вместо традиционных наночастиц может улучшить производительность ячейки);

- модифицирование размера и распределения пор (размер и распределение пор мезопористого слоя могут быть изменены для оптимизации адсорбции сенсibiliзирующих красителей и улучшения транспорта электронов);

- получение гибридного мезопористого слоя (слой, полученный из комбинации различных материалов, может быть использован для оптимизации работы ССЭ).

Эти модификации могут привести к повышению эффективности, стабильности и долговечности ССЭ, что делает их более практичными для широкого коммерческого использования.

Теперь рассмотрим более подробно частные случаи некоторых способов модифицирования, наиболее часто встречающихся в литературе. Например, обработка поверхности TiO_2 тетрахлоридом титана TiCl_4 на стадии подготовки фотоанода. [29] В 2007 году было продемонстрировано, что основными эффектами от обработки поверхности фотоанода TiCl_4 являются смещение вниз края зоны проводимости TiO_2 и сильное снижение (до 20 раз) константы скорости рекомбинации заряда между электронами в оксидном фотоаноде и в электролите. Сочетание этих двух эффектов влияет в результате на увеличение эффективности разделения зарядов, и, как следствие, увеличение фототока.

Другой методикой модификации поверхности слоя TiO_2 для увеличения эффективности фотоэлементов стала замена мезопористого слоя на одномерные структуры (нанопроволоки и нанотрубки) для ускорения

переноса заряда из-за формирования направленных путей и снижения вероятности рекомбинации зарядов. [30] Дело в том, что в мезопористых фотоанодах электроны переносятся посредством медленного процесса диффузии, который еще и ограничен, так называемыми, ловушками или дефектами. [31] В пленке из частиц TiO_2 в анатазной форме коэффициент диффузии электронов на два порядка ниже, чем в монокристаллах. [32, 33] Несмотря на то, что большое количество красителя может сорбироваться на мезопористом слое, благодаря его развитой поверхности, в нем наблюдается высокая плотность зерен, что способствует безизлучательной рекомбинации заряда в конечном устройстве. Таким образом, применение различных наноструктур, таких как, например, нанопроволоки или наностолбики, обеспечивает более прямой путь для сгенерированных электронов, минимизируя их время пребывания в фотоаноде и вероятность рекомбинации. [34-36] Но тут возникает другая проблема, у таких наноструктур очень ограничена удельная площадь поверхности, рельеф пленки менее развит, что сказывается на степени заполнения пленки красителем, что также негативно сказывается на эффективности преобразования конечного устройства. Монокристаллические наностержни анатазного диоксида титана были использованы в качестве альтернативы традиционным наночастицам диоксида титана в мезопористом слое ССЭ.

Использование монокристаллических наностержней анатаза TiO_2 имеет ряд преимуществ перед традиционными наночастицами TiO_2 в ССЭ:

Улучшенный сбор света: монокристаллические наностержни анатаза TiO_2 имеют высокую площадь поверхности, что повышает эффективность сбора света в ячейке.

Увеличение транспорта электронов: монокристаллическая структура наностержней анатазного TiO_2 обеспечивает эффективный транспорт электронов, снижая рекомбинационные потери в ячейке.

Повышенная стабильность: монокристаллические наностержни анатазного TiO_2 более устойчивы к разрушению под воздействием окружающей среды, что повышает долгосрочную стабильность ячейки.

Лучшая адсорбция красителей: наностержни монокристаллического анатаза TiO_2 имеют большую площадь поверхности и высокую скорость переноса электронов, что улучшает адсорбцию сенсibiliзирующего красителя. Эти преимущества делают монокристаллические наностержни анатазного TiO_2 перспективной альтернативой традиционным наночастицам TiO_2 в ССЭ, что приводит к улучшению производительности и повышению эффективности.

Работы по применению монокристаллического анатаза TiO_2 в виде наностержней встречаются в 2005 и 2006 годах. [37, 38] Применялись довольно короткие наностержни (100-300 нм). Авторы обнаружили, что уменьшение количества контактов между наностержнями, которые являются ловушками для электронов, стало основной причиной увеличения эффективности устройств. Улучшение степени заполнения слоя красителем было достигнуто путем получения более толстых фотоанодов (более 10 мкм), но они в свою очередь вызывали эффект рекомбинации, что ограничивало производительность ячейки. Скорость переноса заряда в ССЭ, на основе вертикальных нанопроволок рутила TiO_2 была измерена в 2012г. [39] Тем не менее, полупроводниковый слой в виде нанонитей в устройстве обеспечивал невысокую степень заполнения активного слоя красителем, что способствовало значительному снижению фототока из-за снижения оптической плотности фотоанода. Оригинальный способ решения этой проблемы был предложен авторами Тан и Ву. [40] Благодаря нему можно было использовать нанопроволоки для фотоанодов и при этом добиться высокого фил-фактора (коэффициента заполнения), способ заключался в сочетании таких проволок с мезопористым материалом TiO_2 в анатазной форме. Было продемонстрировано, что композит наночастицы/нанопроволоки сочетает в себе преимущество каждого компонента в отдельности – высокую удельную

площадь поверхности мезопористых НЧ, быстрый перенос электронов в нанопроволках. Также было обнаружено идеальное соотношение между НЧ и нанопроволоками, которое по эффективности превосходит в эффективности ССЭ с использованием только слоя НЧ для всех толщин фотоанода. В лучшем устройстве такого типа КПД составил 8,6 % по сравнению с 6,8 %, для лучшего фотоанода, состоящего только из НЧ. Что касается оптимальной толщины активного слоя фотоанода, то для комбинированного типа пленки оптимальным значением толщины оказалось 13 мкм, в то время как для пленки из мезопористого материала – 10 мкм. Это можно объяснить увеличением длины диффузии электронов в композитной пленке. Аналогичные результаты были получены и другими исследовательскими группами [41]. В 2013 году была разработана еще одна методика применения пористых массивов наностержней рутила TiO_2 [42]. Фотоанод был изготовлен с помощью комбинированной методики: на подложке выращивались снизу вверх толстая пленка из массивов наностержней (до 30 мкм), затем стержни вытравливались сверху вниз методом гидротермальной обработки для обеспечения большей пористости структуры, что позволило значительно увеличить фил-фактор, что в свою очередь повлияло на эффективность ячейки. 7,91 % по сравнению с 6,59%, полученными на стандартном фотоаноде с использованием порошка TiO_2 P25.

Следует отметить, что использование такого типа гибридного материала влияет на процессы захвата и высвобождения зарядов, происходящие в межфазных состояниях и на границах зёрен материала наночастиц фотоанода, а также уменьшает образование неупорядоченной агрегации и асимметричных сетей на границах зёрен. Таким образом, фотоаноды, сочетающие гибридные наноструктуры 1D и 3D, привлекают внимание благодаря упорядоченному транспорту электронов, высокой эффективности сбора заряда и относительно низкой скорости рекомбинации [43-45].

В 2014 году вышел обзор профессора Ванга, где способом увеличить сбор электронов и развитость поверхности, является применение структур TiO_2 , полученных в виде тонких наноллистов (в некоторых случаях менее 1 нм), подобно структуре графена. Такого рода оптимизированный фотоанод показал высокие результаты - КПД (10,1%), по сравнению с полученным стандартом 7,8%. [46] Нанотрубки – еще одна геометрическая модификация получения активного слоя для ССЭ.[47] Возможным использовать такую структуру для ССЭ стало благодаря тому, как была получена методика, позволяющая выращивать нанотрубки необходимой для высокоэффективного устройства длины, на прозрачном проводящем оксиде. [48] Авторам этой работы удалось вырастить очень длинные нанотрубки на стекле с проводящим покрытием FTO (33 мкм), что позволило получить КПД 6,9%, и эффективность преобразования фотонов в ток в диапазоне от 70 до 80% для длин волн в диапазоне 450-650 нм, что было беспрецедентным для таких структур в ССЭ. Самым распространенным методом выращивания нанотрубок является метод анодирования, который может быть реализован как в вакууме, так и в воздушной среде [49] – трубки, выращенные таким методом хорошо исследованы в литературе и благодаря этому методу можно влиять на геометрию и свойства получаемых структур [50]

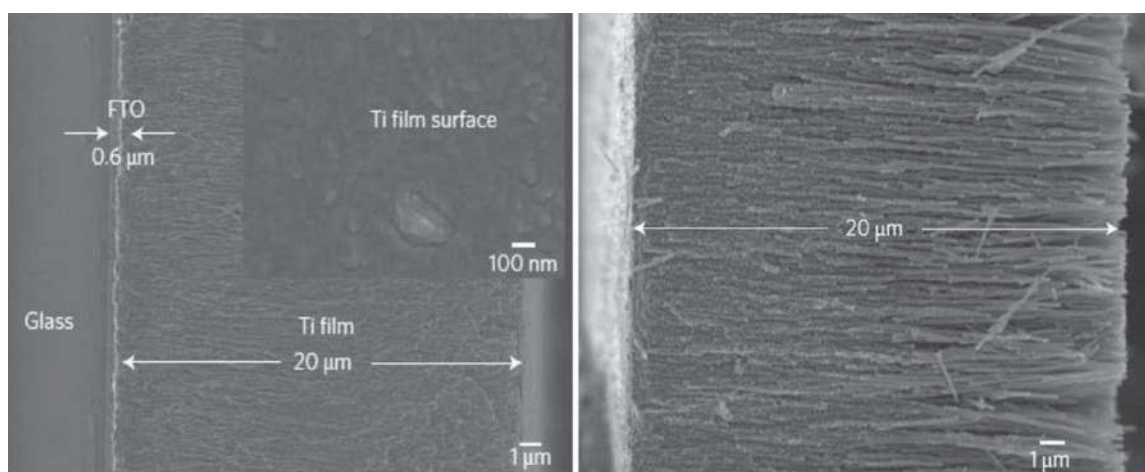


Рисунок 1.2. Слева: титановый сплав до анодирования. Справа: Нанотрубки TiO_2 после анодирования [51].

Недостатком технологии получения таких длинных нанотрубок является долгое время анодирования. Большой шаг в решении этой проблемы совершили авторы [51], которые объединили последовательное потенциостатическое и гальваностатическое анодирование. Было определено, что потенциостатический режим в начале процесса определяет схему роста нанотрубок, включая основные параметры, такие как внешний и внутренний диаметры, в то время как гальваностатический режим вызывает ускоренный рост структур на основе сформированного шаблона. Трубки длиной 57 мкм были получены со скоростью роста 20,3 мкм/ч. В работе [52] была продемонстрирована возможность роста нанотрубок TiO_2 на разных подложках. Выращивание нанотрубок на таких подложках как полиэтилентерефталат (ПЭТ) и стекло с проводящим покрытием, повлияло на их морфологию, что, в свою очередь, влияет и на эффективность устройства ССЭ, поскольку морфология активного слоя полупроводника влияет как на транспорт электронов, так и на степень заполнения этого слоя красителем.

Еще одной модификацией, которая вошла в стандартный процесс изготовления ССЭ стала процедура осаждения тонкого или компактного слоя TiO_2 , действующего как блокирующий слой для рекомбинации электронов [53-56]. Объяснениями причины повышения КПД при такой модификации могут быть как раз-таки уменьшение электронно-дырочной рекомбинации на границе проводящего слоя FTO/электролит [57] или увеличение механического контакта между мезопористым TiO_2 и покрытием FTO. Фактически, была продемонстрирована способность блокирующего слоя предотвращать бэк реакции, но было обнаружено накопление электронов на этом слое в условиях разомкнутой цепи, что негативно влияет на работающее устройство в целом. В литературе обычно указывается, что так называемый блокирующий слой толщиной около 50-90 нм гарантирует наилучшие характеристики ССЭ (до 15-20%) по сравнению с ячейками без блокирующего слоя при оптимизированной толщине активного слоя фотоанода (10-15 мкм) [58].

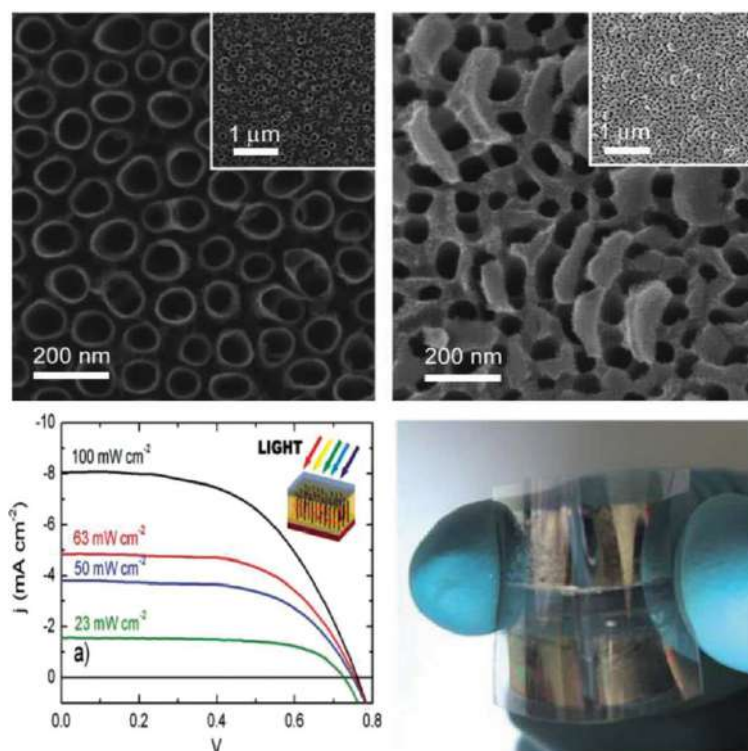


Рисунок 1.3. Финишная обработка поверхности массивов нанотрубок (слева) с предварительной обработкой слоя Ti перед анодированием чернильной ручкой и без нее (справа). В результате обработки чернильной ручкой поверхность массива нанотрубок очищена от мусора. Справа) $j - V$ кривые DSC при различных симулированных интенсивностях солнечного света. Была применена геометрия обратного облучения, как показано на вставке [59].

В работе [60] были рассмотрены и фотоаноды на основе слишком тонкого барьерного слоя (до 5 нм), что казалось перспективным теоретически, благодаря уменьшению сопротивления, которое полупроводниковый слой индуцирует в работающем солнечном элементе. Но в этой работе использовались и достаточно тонкий функциональный полупроводниковые слои (2,5 мкм), что намного меньше длины диффузии электронов. Максимальное значение КПД на таких ССЭ было 3,12%. Следовательно, выводы по повышению КПД с помощью блокирующего слоя не могут быть универсальны и однозначны, так как в теории рекомбинация электронов внутри более толстых мезопористых слоев диоксида титана должна быть намного выше, чем в очень тонких слоях.

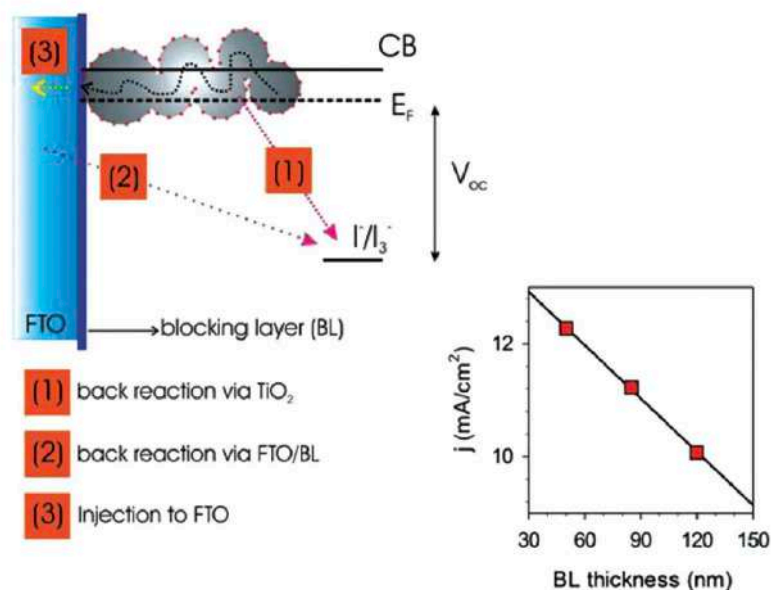


Рисунок 1.4. Влияние блокирующего слоя на физико-химические процессы, происходящие в работающем ССЭ.[61]

Тем не менее, полное понимание роли блокирующего слоя до сих пор отсутствует, хоть и различные гипотезы были сформулированы. Исследования по ускорению транспорта электронов в ССЭ продолжались параллельно с исследованиями по механике светоулавливания самим устройством.

Одним из способов повышения эффективности ССЭ является усиление взаимодействия света, проходящего через электрод, с молекулами красителя. Этот метод основан на использовании материалов с повышенным рассеянием света в структуре фотоанода, что увеличивает время прохождения светового луча через фотоанод и улучшает взаимодействие падающих фотонов с частицами красителя [62].

Например, используется слой НЧ размером около 20 нм, в этой конфигурации непоглощенный свет, пройдя один раз через слой функционального сенсibilизированного полупроводникового материала, терялся, что влияло на КПД. Предложенное решение заключалось в добавлении слоя, состоящего из крупных частиц (200-400 нм), который вызывает рассеяние света внутри фотоанода и увеличивает вероятность поглощения фотонов. Такой подход был назван «haze concept» или эффект дымки [63] (рисунок 1.5). Было установлено, что КПД ССЭ увеличивается с

увеличением дымчатости. электрода. Недостатком этого метода является то, что крупные частицы, которые обеспечивают рассеяние света в видимом диапазоне, вносят вклад в снижение удельной поверхности полупроводникового слоя, что влияет на степень заполнения его красителем.

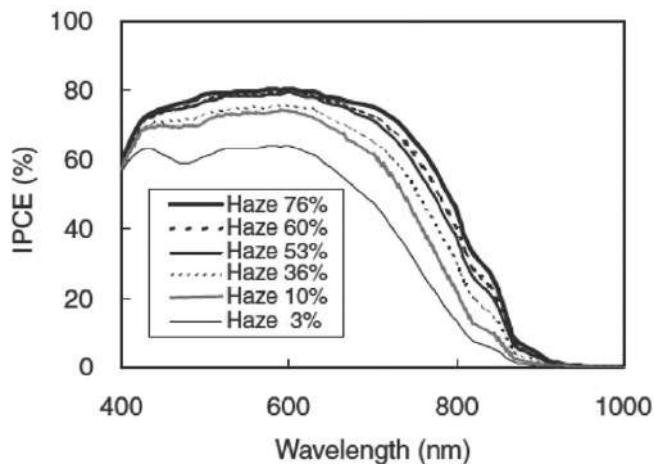


Рисунок 1.5. Зависимость спектров IPCE от помутнения электродов TiO₂. Помутнение на рисунке измерялось при 800 нм [63].

По этой причине появилась необходимость в исследованиях, направленных на применение таких гетероструктур, способных эффективно рассеивать видимое излучение, при этом сохраняя высокую степень развитости поверхности мезопористого слоя. В работе [64] авторы продемонстрировали в качестве решения такой задачи, применение мезопористых бусин TiO₂ с площадью поверхности до 108,0 м²/г и регулируемым размером пор. Также в работе [65] была предложена аналогичная концепция со сферами TiO₂ (150-200 нм в диаметре). Увеличение КПД было связано с эффективным рассеянием света, возможностью диффузии электролита для лучшего переноса электронов и высокой площадью поверхности полупроводникового слоя, что в свою очередь увеличивает степень заполнения этого слоя красителем. В попытке улучшить как сбор заряда, так и сбор света фотоанодом, была предложена еще одна модификация полупроводникового слоя. Ей стала методика получения слоистых систем, состоящих из трех мезопористых слоев, изготовленных из нанокристаллов анатазной структуры. [66] Увеличение эффективности ССЭ на основе такого

многослойного фотоанода было обусловлено увеличением $I_{\text{кз}}$, которое, в свою очередь, связано с большим количеством адсорбированного красителя, в связи с увеличением площади поверхности ($2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/см² по сравнению с эталоном $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/см²), также при использовании такой конфигурации активного слоя в фотоаноде было продемонстрировано увеличение длины диффузии электронов на 30% по сравнению со стандартным или эталонным фотоанодом.

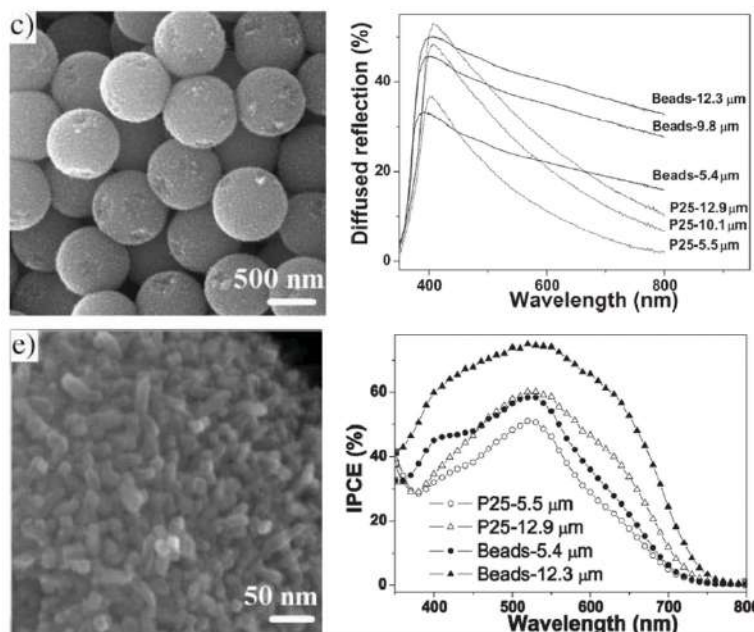


Рисунок 1.6. Вверху и внизу слева: СЭМ-изображения прокаленных мезопористых шариков TiO_2 , полученных после сольвотермического процесса с различным количеством аммиака. Справа вверху: Спектры диффузного отражения пленок TiO_2 , приготовленных из наночастиц P25 и мезопористых бусин TiO_2 (образец S4) различной толщины. Справа внизу: Кривые коэффициента преобразования падающих фотонов в ток (IPCE) электродов TiO_2 , приготовленных из наночастиц P25 и мезопористых шариков TiO_2 (образец S4) двух толщин. [67]

Для достижения максимальной эффективности ССЭ необходимо продолжать исследования в области выбора сенсбилизаторов, оптимизации структуры TiO_2 и внедрения новых технологий модификации функциональных слоев.

1.3. ZnO

Оксид цинка (ZnO) рассматривается в качестве альтернативного материала диоксиду титана в функциональном слое ССЭ, ZnO является широкозонным полупроводником с $E_g = 3,37$ эВ. Функциональный слой, также известный как мезопористый слой, отвечает за адсорбцию сенсibilизирующего красителя и облегчение переноса электронов.

ZnO имеет ряд преимуществ в качестве материала для функционального слоя в ССЭ. Улучшенный транспорт электронов, ZnO обладает высокой подвижностью электронов, что может улучшить эффективность переноса электронов в ячейке, что приводит к повышению эффективности. ZnO более стабилен, чем TiO_2 , и менее подвержен деградации, что может улучшить долгосрочную стабильность ячейки. В целом, ZnO показывает перспективность в качестве материала функционального слоя в ССЭ, и его использование может привести к улучшению характеристик по сравнению с традиционными ячейками на основе TiO_2 .

Использование ZnO в функциональном слое ССЭ имеет ряд недостатков, включая:

- низкая площадь поверхности: ZnO имеет низкую площадь поверхности по сравнению с диоксидом титана, что может снизить его способность адсорбировать сенсibilизирующий краситель.

- плохая адсорбция красителя: ZnO имеет низкое сродство к сенсibilизирующему красителю, что может привести к ухудшению адсорбции красителя и снижению эффективности ячейки.

- трудности синтеза: Синтез высококачественных пленок ZnO может быть сложным, что может ограничить широкое использование ZnO в ССЭ.

- высокое сопротивление: ZnO имеет высокое сопротивление по сравнению с TiO_2 , что может снизить эффективность переноса электронов и общую эффективность ячейки.

- высокие рекомбинационные потери: было показано, что ZnO имеет высокие рекомбинационные потери, что может снизить общую эффективность ячейки.

Эти недостатки необходимо устранить путем дальнейших исследований и разработок, чтобы полностью реализовать потенциал ZnO в качестве материала функционального слоя в ССЭ. Этот материал привлекает внимание исследователей благодаря своим оптоэлектронным свойствам и хорошо известному полиморфизму, что позволяет получать ZnO в бесчисленных морфологиях.

Очень сложно предоставить обзор всех существующих синтетических подходов, морфологий и всех возможных применений этого универсального материала. Одним из самых полных обзоров по этому оксидному полупроводнику является работа Али и Винтерера [68]. В рамках возможного использования в энергетике, оксид цинка был первым полупроводниковым оксидом металла, для которого была продемонстрирована возможность инъекции электронов из молекулы красителя. [69] С тех пор появилось огромное количество работ по применению ZnO в устройствах солнечных элементов и в более широком смысле, фотоэлектрохимических элементах. Достаточно полный обзор был опубликован в 2012 году [70] правда в нем рассмотрены работы лишь до 2011 года. Результаты многолетних исследований, опубликованных в литературе, показывают, что применение ZnO в качестве фотоанода в ССЭ является нетривиальной задачей по нескольким причинам. Существуют некоторые проблемы с точки зрения связи с красителем, чего не наблюдается для электродов на основе TiO_2 , а применение рутениевых комплексов оказалось критичным с самого начала, в связи с кислой средой, определяемой раствором красителя, в которой ZnO страдает. После сенсibilизации на поверхности пористых волокон ZnO обнаруживается краситель [71], лишние молекулы красителя накапливаются на филаменте и становятся бесполезными с точки зрения инъекции, но ведут себя как экран для поглощения света по отношению к молекулам красителя,

которые закреплены на оксиде металла, тем самым снижая общую эффективность ССЭ. Следовательно, применяемый краситель, это то, на что следует обратить внимание и проводить конкретные исследования по молекулярному дизайну красителей, чтобы улучшить способность всего устройства преобразовывать солнечный свет.

Для устройств, в которых используется рутениевый краситель, становится критичным такой параметр как время погружения полупроводникового слоя в раствор красителя, это необходимо учитывать для того, чтобы максимизировать фототок внутри устройства. Другой критический вопрос, который все еще остается открытым, касается эффективности процесса инжекции электронов из возбужденного состояния в красителе в зону проводимости оксида цинка. В своем обзоре Анта и соавторы определили этот вопрос как наиболее важный, предполагая, что было проведено недостаточно исследований, посвященных изучению этого фундаментального процесса. В 2001 году была опубликована работа [72], посвященная динамике инжекции электронов и рекомбинации в наноструктурах $Ru_{dye} + ZnO$. Применяя фемто- и наносекундную микроскопию, авторы обнаружили сверхбыструю (менее 300 фс) инжекцию электронов и рекомбинацию (инжектированные электроны – окисленные молекулы красителя), сравнимые с системами на основе TiO_2 . Эти данные, возможно, открывают путь к созданию ССЭ на основе ZnO с характеристиками достаточно близкими к ССЭ на основе оксида титана, как только структура устройства и его изготовление будут достаточно оптимизированы, что сейчас является весьма актуальной задачей для исследователей. Однако, основное внимание по-прежнему уделяется применению заявленных новых структур ZnO в качестве функционального слоя для фотоанодов, а в прошлом десятилетии, оксид цинка, похоже, переживал ренессанс в качестве материала для ССЭ.

Несмотря на усилия, направленные на исследования новых структур оксида цинка в качестве функционального слоя в ССЭ (например 1D ZnO),

мезопористые слои все еще являются самыми эффективными. Действительно, самый высокий коэффициент фотопреобразования (7,5%), был зарегистрирован в 2011 году, опубликован в работе [73], в которой самособирающиеся частицы были сформированы на стекле с проводящим покрытием FTO методом распыления. В этой работе для модификации был использован компактный прозрачный слой ZnO, находящийся между покрытием FTO и активным слоем оксида цинка (рисунок 1.7). Роль этого компактного слоя заключается в создании физического барьера, изолирующего два компонента – проводящее покрытие и электролит для того, чтобы предотвратить рекомбинацию электронов [74]. Благодаря этому, было зафиксировано увеличение времени жизни электронов и наблюдались высокие плотности фототока (до 19,8 мА/см²). Ранее, путем только оптимизации фотоанода, а не методов получения ZnO, в работе [75] авторы достигли увеличения фототока с 13,76 до 18,11 мА/см². Еще более высокого J_{sc} удалось добиться в 2008 году [76]. Агрегаты нанокристаллитов ZnO, синтезированные с помощью модифицированного полиольного подхода, были применены в качестве фотоанодов с оптимальной толщиной с использованием коммерческого рутенийсодержащего красителя N3. Увеличение характеристик устройств с использованием в качестве функционального полупроводникового слоя кристаллитов оксида цинка, связано с улучшенным рассеянием света в более широкой области длин волн.

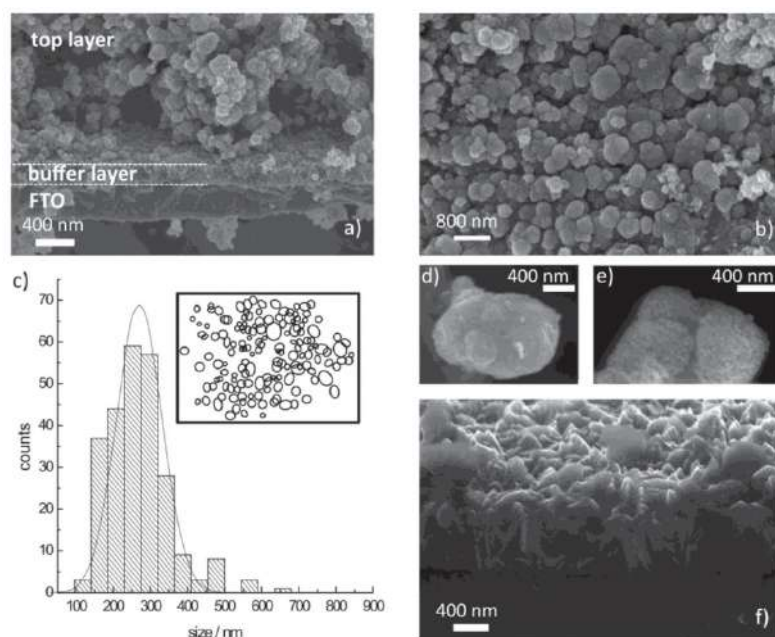


Рисунок 1.7. - a,b,d-f) РЭМ-анализ иерархического ZnO фотоанода a) Изображение РЭМ в поперечном сечении, показывающее слоистую структуру фотоанода: активный слой, состоящий из иерархически структурированных нанокристаллов ZnO, компактный буферный слой и проводящий слой FTO. b) Вид сверху на поглощающий слой, показывающий сильно неупорядоченную структуру. c) Распределение агрегатов по размерам, оцененное с помощью РЭМ. Вставка: анализ формы агрегатов по РЭМ-изображению (b), преобладают эллиптические формы. d, e) РЭМ-изображения высокого разрешения двух агрегатов, показывающие тесную упаковку наночастиц. f) РЭМ-изображение высокого разрешения буферного слоя, показывающее его компактную морфологию по отношению к полидисперсным агрегатам [73].

Авторами предыдущей работы было также осуществлено исследование, направленное на получение агрегатов нанокристаллитов ZnO методом осаждения на границе раздела фаз, что было сделано для оптимизации светорассеивающих свойств исходного материала, благодаря чему было получено значительное улучшение характеристик готового устройства (наблюдался рост PCE от 2,12% до 5,07%) [77]. Все вышеперечисленные работы показывают, что оптимизация устройств ССЭ имеет огромное значение для исследований в области солнечной энергетики. В случае

фотоанода на основе ZnO, необходимо брать во внимание ряд параметров, таких как морфология полупроводникового функционального слоя, механизм связи красителя с ним, наличие компактного блокирующего слоя между проводящим покрытием и слоем ZnO. Что касается морфологии оксида цинка, то это материал предлагает самый широкий спектр возможностей вариаций видов поверхности и структур, поэтому эта тема глубоко изучается, несмотря на то что применение материала TiO₂ обеспечивает более высокие характеристики работающих устройств. Интересные результаты были получены с применением губчатых структур ZnO [78] (рисунок 1.8).

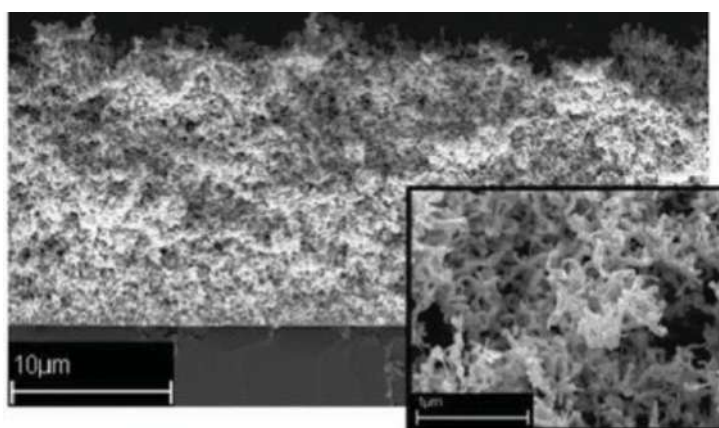


Рисунок 1.8. Губчатые структуры ZnO [78].

Пористый слой был получен методом магнетронного распыления при комнатной температуре с последующим термическим окислением. Разработка губчатых структур была направлена на оптимизацию оптических и транспортных свойств фотоанода. По сравнению с классическим фотоанодом на основе TiO₂, было достигнуто большее время жизни электронов в ZnO. Было выдвинуто предположение, что более низкая скорость рекомбинации связана с уменьшением количества поверхностных дефектов в трехмерной структуре оксидного слоя. При сенсбилизации коммерческим красителем N719, была получена эффективность 6,67%, что является выдающимся результатом для ССЭ на основе ZnO ($J_{sc} = 16,63 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,628 \text{ V}$, $FF = 64\%$). Также вызвали заметный интерес и одномерные структуры оксида цинка, что объясняется лучшим переносом заряда вдоль монокристаллов, из которых состоит электрод. Однако, фотоаноды, состоящие только из

одномерных структур ZnO, редко встречаются в литературе, так как количество загрузки красителя в такого рода структуру весьма ограничено, что приводит к слабой способности сборки света и как следствие этого, снижению фототока.

Интересно отметить, что фотоаноды с очень похожей толщиной, показали значительно отличающиеся функциональные характеристики, особенно в отношении увеличения J_{sc} (от 5,4 до 9,04 mA cm^{-2}) и FF (от 60 до 66%), что привело к значительному увеличению PCE. Такие показатели объясняются более развитой поверхностью слоя, что способствует лучшей загрузке красителя и связыванию его с поверхностью, что в конечном итоге приводит к большему количеству генерируемых зарядов, также было зарегистрировано увеличение времени жизни электронов (от 20 до 23 мс), что свидетельствует о важной роли, которую играют наночастицы в процессе переноса заряда. Похожая стратегия была предложена в работе [79] где авторы вырастили нанопроволоки ZnO, хотя представленные там структуры больше похожи на наностержни, методом ультразвукового пиролиза (длина проволоки около 10 мкм, а диаметр 200-600 нм), затем покрывали наночастицами того же материала (диаметр частиц 10-20 нм). Сенсбилизация таких структур красителем N719 (60°C, 30-150 мин) привела к получению PCE, достигающего 4,7%. ($J_{sc} = 4,7 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 666 \text{ mV}$, $FF = 69,2\%$). Оценка времени жизни электронов показывает, что нанопроволоки ZnO обеспечивают лучший транспорт электронов ($\tau = 18,3 \text{ мс}$), по сравнению с НЧ ($\tau = 9,9 \text{ мс}$). В 2009 году была предложена гибридная металлоксидная сеть, состоящая из нанопроволок ZnO, конформно покрытых НЧ TiO₂, которая, как предполагалось, должна быть направлена на использование преимуществ этих материалов [80]. Авторы продемонстрировали увеличение фактора заполнения, что привело к улучшению характеристик устройств на основе композитного материала, описанного выше, по сравнению с чистым функциональным слоем из нанопроволок ZnO (PCE = 1,6% и 0,55%, соответственно) для относительно тонкого электрода (1,5 мкм). Аналогичный

подход был совершен в 2012 году [81], где были использованы наностержни ZnO, покрытые НЧ TiO₂, и изучены характеристики ССЭ устройств. Не так давно, группа Гретцеля предложила использовать фотоанод с толщиной функционального слоя 5 мкм, состоящий из нанопроволок ZnO, выращенных путем добавления любой соли натрия в реакционную смесь [82], что, как было установлено, значительно улучшает функциональные характеристики устройств, что привело к итоговой PCE 1,45% для лучшего устройства. Более никаких иных модификаций применено к функциональному слою не было, повышение эффективности было объяснено авторами более высоким кристаллическим качеством структуры ZnO, что привело к повышению рекомбинационной стойкости и химической емкости, что было получено по данным электрохимической импедансной спектроскопии. В этой работе в качестве сенсбилизатора был использован органический краситель, с трехкомпонентной структурой $D - \pi - A$, который в свою очередь на фотоаноде TiO₂ продемонстрировал более высокую эффективность (PCE = 6%) [83]. В работе [84] были выращены наностержни ZnO (длиной 11 мкм), образующие компактную травоподобную структуру с различными условиями роста, что привело к немного разной форме стержней (рис 1.9) и, соответственно, различными функциональными характеристиками устройств.

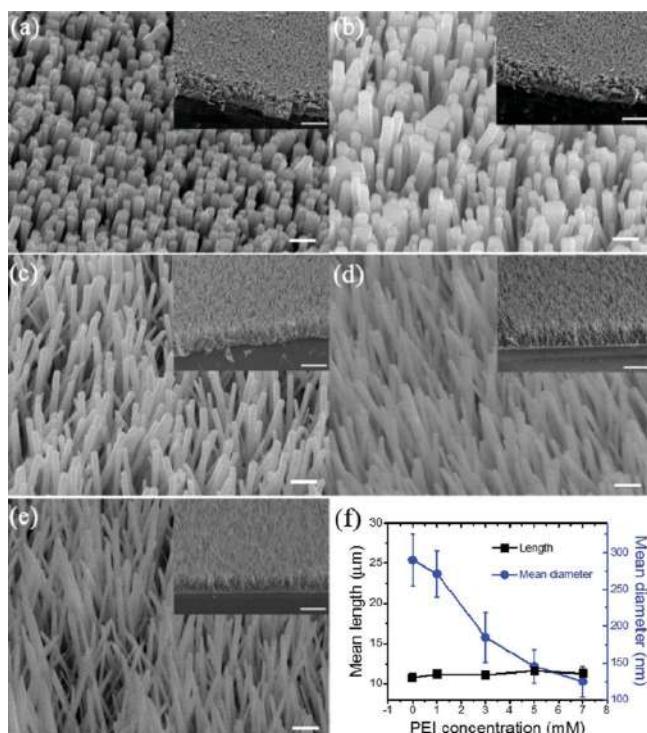


Рисунок 1.9. РЭМ снимки наностолбиков ZnO, полученных при разных условиях, f – значения диаметров и длин наностолбиков, показанных на рисунках a)-e) [84].

Но с довольно низкими показателями КПД, варьирующимися от 0,47% до 0,73% в соответствии с возможной степенью загрузки красителя. Несмотря на хорошую толщину функционального слоя, определяемую длиной стержней, компактность филамента, функциональные характеристики не были такими высокими, как ожидалось. Редко применяемая, но, возможно, перспективная стратегия оптимизации функционального полупроводникового слоя - легирование ZnO было опубликовано в 2013 году [85], в котором было рассмотрено осаждение с помощью электростатического распыления нанопористого фотоанода на основе ZnO, легированного бором (BZO). Были осаждены вертикально стоящие нанолиты, обычно ориентированные на подложку, которые в результате образовали скрещенные структуры и обеспечили мезопористую сеть, которая обеспечила высокий фил-фактор (рисунок 1.10).

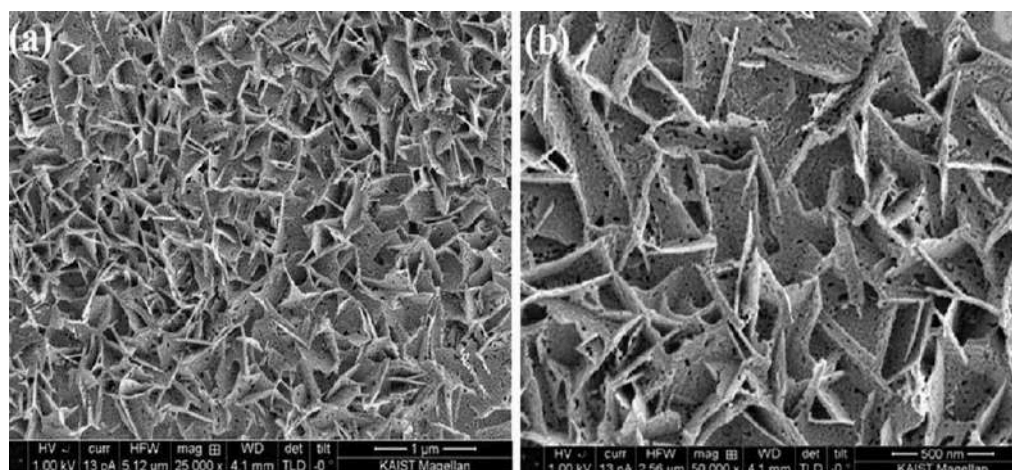


Рисунок 1.10. РЭМ снимки поверхности фотоанода на основе ZnO, легированного бором в разных увеличениях а) – 1 мкм, б) – 500 нм [85].

Однородность на больших площадях, отсутствие трещин, равномерное распределение пор и листов были также важными характеристиками подготовленного электрода. Примечательно, что каждый лист был нанопористым, что обеспечивало общую высокую пористость и площадь поверхности. В зависимости от условий осаждения наноллисты получались более или менее изогнутыми, что имеет решающее значение для способности рассеивать свет. Эти структуры, толщиной 1,5 мкм, были сенсibilизированы рутениевым красителем N3, что привело к впечатляющей плотности фототока $19,3 \text{ mA cm}^{-2}$ и PCE (6,75%), наряду с удивительным IPCE 91% для лучшего устройства. Эти данные относятся к лучшим структурам VZO, демонстрирующим наибольшее светорассеяние, что и является основной причиной чрезвычайно хороших функциональных характеристик. Другой важной особенностью VZO-структур, является их стабильность в работе в течение долгого времени: мониторинг устройств в течение более чем 40 дней показал снижение функциональных параметров всего на 5%. Несмотря на то, что исследования в этой области должны были продвигаться за последние несколько лет, этого не произошло и исследования продолжают быть актуальными. Необходимо приложить усилия, чтобы выйти за рамки простого применения новых/различных форм ZnO в качестве анода в ССЭ, оценивая возможности работы готовых устройств путем измерения ВАХ. Определенно

необходимы исследования, сосредоточенные на поглощении света и инжекции заряда, чтобы пролить убедительный свет на систематически более низкие характеристики по сравнению с электродом на основе TiO_2 . Все упомянутые исследования подчеркивают ограничения в инжекции электронов, а также проблемы, связанные с природой связи между красителем и ZnO . В качестве доказательства почти все авторы указывают в качестве ответственного фактора повышения эффективности лучшее управление светом, в основном достигаемое путем изменения структурных свойств ZnO -анодов для увеличения площади поверхности.

1.4. Гибкие ССЭ.

В последнее время внимание исследователей привлекло изучение гибких солнечных элементов [86]. В отличие от жёстких стеклянных подложек, ССЭ обладают такими характеристиками, как высокая гибкость, малый вес и экологичность, что делает их пригодными для широкого применения в области носимой электроники.

В работе [87] был использован метод нанесения doctor blade или ножевой метод для формирования тонкоплёночных образцов, а именно вязкой суспензии TiO_2 и слоя ZnO на поверхности порошка TiO_2 в качестве фотоэлектрода, и была достигнута эффективность 1,21%.

Однако основной проблемой для полимерных подложек является их температурная устойчивость, поскольку они могут выдерживать температуру только до 150 °С, так как полимер при более высокой температуре начинает плавиться. Более низкая температура в процессе изготовления приводит к ухудшению межчастичных контактов, увеличению сопротивления электродов и снижению производительности ССЭ на пластиковой основе. Для получения более эффективных гибких ССЭ исследуются такие методы, как doctor blade, электрофоретическое осаждение, гидротермальный синтез и импульсное лазерное осаждение. Наиболее современные подходы включают дополнительный этап обработки тетраизопророксидом титана (IV) или обработку УФ-О₃ при производстве гибких ССЭ.

В то же время, благодаря возможности получать массивы нанотрубок TiO_2 на подложках из стекла и ПЭТ с проводящим покрытием, значительно расширяются возможности применения и промышленного масштабирования ССЭ. В этом смысле очень перспективными являются гибкие ССЭ на ПЭТ в виде подложки. К сожалению, массивы нанотрубок TiO_2 , полученные методом анодирования, являются аморфными, поэтому не подходят для использования в ССЭ, где лучше всего себя показывает кристаллический TiO_2 со структурой анатаз. Переход из аморфного состояния в кристаллическое происходит при температурном воздействии на материал в диапазоне 350-500 °С. Однако большинство пластиковых гибких подложек не могут выдержать такие температуры без повреждения. Поэтому был предложен специфичный материал KaptonHN, который представляет собой полиимид, способный выдерживать отжиг при таких температурах без потери своих свойств [88].

Основным недостатком такой подложки является то, что она отсекает все солнечное излучение ниже 500 нм, что влияет на КПД [89].

Сейчас разрабатываются различные подходы по способам формирования кристаллического слоя оксида на полимерных подложках, основными подходами являются: метод прессования [90], аэрозольный метод [91], метод печати [92]. Также встречается предварительная обработка плазмой перед нанесением кристаллического материала. Одним из самых оригинальных методов нанесения является метод, описанный в [93], где предварительно приготовленную бумагу из диоксида титана приклеивают на гибкую подложку.

Исследования в области создания гибких ССЭ сейчас являются самыми актуальными и свежими, так как получение масштабируемого гибкого модуля открывает широкие возможности в использовании ССЭ, что еще больше отдаляет их от конкуренции с кремниевыми солнечными элементами, так как позволяет им занять свою отдельную нишу в использовании и закрыть совсем другие потребности пользователей.

1.5. Исследование деградации ССЭ.

Вне зависимости от типа солнечного элемента, важной характеристикой является стабильность выходных фотоэлектрических параметров при различных климатических условиях [94], в особенности это касается СЭ для использования на открытом воздухе, условия эксплуатации которых могут изменяться в широких диапазонах. В связи с этим дальнейшая разработка и оптимизация ССЭ требует не только определения фотоэлектрических параметров при нормальных условиях, но и проведения климатических испытаний при различных температурах, освещенности и влажности. При этом в настоящее время в литературе наблюдается существенный разброс данных, например, по эффективности ССЭ [95-98], что может быть связано как с применением различных технологических подходов, материалов и конструкций, так и с проведением исследований и испытаний фотопреобразователей с применением различных режимов и протоколов.

1.5.1. Причины деградации

В сенсibilизированных солнечных элементах существуют несколько механизмов деградации. Эти механизмы могут быть связаны как с внутренними факторами, так и с внешними воздействиями. Влияние окружающей среды играет значительную роль в деградации. Влага и кислород могут вызывать химические реакции, которые ухудшают свойства материала и снижают эффективность солнечного элемента. В условиях эксплуатации на открытом воздухе основным фактором, влияющим на эффективность, является температура. Воздействие солнечного излучения приводит к повышению температуры внутренних компонентов и, как следствие, к снижению эффективности устройства. Стабильность ССЭ в значительной степени зависит от используемого электролита. Жидкие электролиты демонстрируют более высокую эффективность, однако их летучая природа приводит к деградации солнечного элемента, что снижает его стабильность.

Механические напряжения, возникающие из-за изменения температуры или других внешних факторов, могут привести к разрушению кристаллической структуры материалов и, как следствие, снижению эффективности. Кроме того, взаимодействие с электродами может вызывать деградацию из-за химических реакций или диффузии ионов. Металлические электроды могут взаимодействовать с перовскитами, что может привести к ухудшению их свойств. Деградация, вызванная светом (LID) [99], может происходить в первые часы работы солнечного элемента, когда его фотопроводимость уменьшается, как и потенциально индуцированная деградация (PID)[100] эти явления более характерны для традиционных солнечных панелей, но также могут возникать в сенсibilизированных элементах при наличии разности потенциалов между компонентами.

1.5.2. Методы оценки стабильности ССЭ

Проблема применения различного оборудования и режимов при исследовании солнечных батарей была подробно проанализирована в работе [94], что позволило классифицировать все проводимые исследования по трем уровням: базовый (уровень 1), средний (уровень 2) и продвинутый (уровень 3), причем последний отличается более высоким уровнем сложности и точности. Если отчеты о измерениях стабильности будут маркироваться в соответствии с этой схемой, это сразу позволит оценить ценность данных и подтвердить, что был соблюден минимальный набор операционных процедур.

Базовый уровень предъявляет минимальные требования к оборудованию и протоколам испытаний, что подразумевает измерение базовых рабочих параметров солнечных элементов с использованием недорогого оборудования, например, портативного мультиметра, при освещении искусственным источником света общего назначения или естественным солнечным светом. Выполнение испытаний базового уровня позволяет провести проверку работоспособности фотовольтаических преобразователей,

а также получить ограниченные, но потенциально полезные данные о стабильности работы элементов при неизменных внешних условиях.

Средний уровень требует применения комплекса специализированного оборудования, обеспечивающих функции прецизионных вольтметров, амперметров, источников напряжения и тока. В совокупности с калиброванным симулятором солнечного излучения это оборудование позволяет определять вольт-амперные характеристики солнечных элементов в темноте и в условиях освещения AM1.5, которое соответствует спектру солнца с интенсивностью 1000 Вт/м² при зенитном угле 48,19°. При этом средний уровень предполагает применение протоколов испытаний, которые должны позволить другим группам уверенно воспроизвести результаты.

В продвинутом уровне процедуры должны требовать дополнительного оборудования и/или более сложных протоколов, которые могут выходить за рамки возможностей многих лабораторий. Можно также утверждать, что лаборатории, соответствующие продвинутому уровню, естественным образом будут разрабатывать высокоуровневые тесты и соблюдать строгие стандарты. Таким образом, описанные здесь процедуры в основном будут полезны для лабораторий, работающих на базовом и промежуточном уровнях

Важной частью понимания механизмов деградации является правильная оценка производительности солнечного элемента как функции времени. Для того чтобы оценить стабильность устройства, необходимо иметь возможность сравнивать результаты измерений срока службы с результатами других устройств (с различной геометрией или изготовленных различными группами). Однако это не такая простая задача, как может показаться, поскольку не существует стандартов для оценки стабильности. В результате разные группы представляют данные с различным уровнем детализации, что затрудняет сравнение различных типов устройств. Например, некоторые типы солнечных элементов могут обеспечивать высокую эффективность в течение короткого времени, тогда как другие имеют низкую эффективность, но могут

стабильно работать на одном уровне в течение длительного периода. В первом случае акцент часто делается на абсолютной эффективности инкапсулированных устройств, а во втором - на нормализованных значениях незащищенных устройств, иногда без упоминания абсолютной эффективности. Вследствие этого среди отчетов о стабильности разных групп наблюдается некоторая непоследовательность.

Кроме того, некоторые элементы очень чувствительны к условиям окружающей среды, и влияние небольших изменений в этих условиях до сих пор остается неясным. Возможно, что эти кажущиеся незначительными изменения могут вызывать значительные различия в характеристиках деградации устройств, обсуждаемых выше. Сроки эксплуатации измерялись при различных уровнях интенсивности света, с различными спектрами (например, AM1.5G, реальное солнце или неопределенные), при непрерывном или прерывистом освещении, в темноте, в инкапсулированной или инертной атмосфере либо на открытом воздухе в реальных условиях, при различных температурах, при определенных или неопределенных уровнях влажности. Условия между измерениями обычно не указываются. Хранятся ли устройства в темноте или под освещением? Работают ли они при коротком замыкании, открытом контуре или под некоторым напряжением смещения?

Исследование "Round Robin" [101], проведенное с участием восемнадцати различных лабораторий, представило измерения гибких полимерных солнечных модулей большого размера, покрытых методом рулон-к-рулону. Эти модули сначала были протестированы в одном месте (Risø DTU), затем отправлены в участвующую лабораторию для измерения производительности и возвращены на исходное место для повторного тестирования производительности. Основная цель проекта заключалась в демонстрации того, что с текущими технологиями OPV возможно делиться устройствами и получать согласованные данные даже в течение длительных периодов времени. Однако результаты также показали, что условия тестирования

устройств (интенсивность света и спектр, температура устройства, относительная влажность и т.д.) варьируются от одной лаборатории к другой.

Второе исследование "Round Robin" или межлабораторное исследование с особым акцентом на сравнение стабильности OPV между лабораториями было проведено совместно с ISOS-3 и подчеркнуло сложности согласования стабильности OPV даже тогда, когда устройства изначально были изготовлены и протестированы в одном месте [102]. Таким образом, стандартизированный метод представления данных является важным требованием для дальнейшего развития этой области.

Три международных саммита по стабильности органических фотоэлектрических элементов (ISOS), проведенные с 2008 года, привели к разработке некоторых общих практик измерений для ССЭ.

Тестирование устойчивости сенсibilизированных солнечных элементов (ССЭ) является важным этапом в оценке их долговечности и надежности. Поскольку долговечность устройств напрямую влияет на их коммерческую жизнеспособность, разработаны различные стандарты и протоколы для оценки устойчивости ССЭ к воздействию света и условиям окружающей среды.

Одним из ключевых методов тестирования является оценка устойчивости сенсibilизированных солнечных элементов к воздействию света. Эти тесты часто проводятся с использованием солнечных ламп, которые имитируют спектр солнечного излучения. Стандартные процедуры включают:

- испытания под солнечными лампами: ССЭ подвергаются длительному воздействию искусственного солнечного света в контролируемых условиях. Это позволяет оценить скорость деградации красителей и общую эффективность устройства. Например, тесты могут проводиться при различных уровнях интенсивности света и продолжительности воздействия, чтобы определить, как эти факторы влияют на производительность.

- тесты на фотодegradацию: В этих испытаниях используются специальные установки для оценки стабильности красителей под воздействием ультрафиолетового излучения. Измеряется потеря эффективности с течением времени, что позволяет выявить механизмы деградации и оптимизировать состав красителей для повышения их устойчивости.

Устойчивость ССЭ также оценивается в условиях, имитирующих реальные эксплуатационные условия, включая:

- Влияние температуры: тесты проводятся при различных температурах, чтобы определить, как повышение или понижение температуры влияет на долговечность устройства. Например, устройства могут подвергаться циклическим температурным изменениям, что позволяет оценить их стабильность при колебаниях температуры.

- Влияние влажности: Высокая влажность может негативно сказаться на характеристиках ССЭ, особенно если используются органические красители. Тесты на устойчивость к влажности включают хранение устройств в условиях высокой влажности и оценку потери эффективности после определенного времени.

- Комбинированные тесты: в некоторых случаях проводятся комбинированные тесты, в которых одновременно учитываются влияние света, температуры и влажности. Это позволяет получить более полное представление о долговечности ССЭ в реальных условиях эксплуатации.

1.5.3. Протоколы ресурсных эксплуатационных тестов

Существует несколько категорий тестовых протоколов: тестирование в темноте, тестирование на открытом воздухе, тестирование с имитацией света и стресс-тестирование, а также тестирование термического цикла. Каждая из этих категорий разделена на три уровня: Базовый (Уровень 1), Промежуточный (Уровень 2) и Продвинутый (Уровень 3) [103].

Например, наименьший уровень тестирования срока хранения имеет полностью неконтролируемую температуру и влажность, тогда как самый продвинутый уровень представляет собой тестирование в условиях высокой влажности. Цель данного набора рекомендованных процедур заключается в увеличении объема данных, которые можно легко сравнивать между различными лабораториями. Поскольку влияние различных переменных все еще изучается, пока не ясно, какие переменные необходимо строго контролировать. Однако из-за неизвестной взаимосвязи различных стрессовых условий с устойчивостью устройства было предложено ограничить количество и разнообразие стандартизированных тестов до набора вероятных условий тестирования до тех пор, пока на основе данных межлабораторных сравнений не будет определен более сложный и релевантный набор условий тестирования.

Поскольку количественное влияние температуры и влажности еще не установлено, ограничение количества условий высокой влажности до двух должно способствовать более прямым сравнениям. Из-за различных типов/скоростей процессов деградации может потребоваться корректировка интервала регистрации данных в соответствии с временной шкалой изменений производительности, особенно в начале теста, чтобы правильно установить начальную и стабилизированную производительность устройства. Более того, несмотря на то что T80 считается сроком службы устройства, может быть полезно полностью деградировать образец для определения полного характера процесса деградации

Кажущийся наиболее простым способ тестирования фотоэлектрических устройств заключается в их размещении на открытом воздухе и мониторинге их производительности либо на месте под естественным солнечным светом, либо в помещении с использованием солнечного симулятора через определенные интервалы времени. Хотя мониторинг на месте является наиболее удобным и, возможно, масштабируемым, он может вызывать несколько проблем, включая влияние температурных коэффициентов,

облачности, нелинейности между производительностью и облучением, а также ветра и сезонных изменений дозы энергии, получаемой образцом. Кроме того, различия, связанные с разными климатическими условиями, широтой и высотой, должны быть представлены, чтобы позволить легко сравнивать результаты между разными географическими местоположениями. [104-106]

Стабильность органических солнечных элементов сильно зависит от спектрального распределения источника света, которому они подвергаются [107]. Эти элементы особенно чувствительны к количеству ультрафиолетового света и, следовательно, могут демонстрировать различную производительность в зависимости от типа источника света. Для точного сравнения тестирования стабильности в помещении с реальными условиями необходимо выбрать источник света, который максимально соответствует спектральному распределению дневного света. Для этих типов тестов крайне важно контролировать интенсивность источника света с течением времени, так как спектры ламп могут изменяться с возрастом. Стандартное оборудование для лабораторного тестирования погодных условий контролирует либо UV-интенсивность на 340 или 420 нм, либо в диапазоне 300–400 нм и регулирует мощность лампы для поддержания этой интенсивности постоянной.

Окончательная сертификация продукта обычно требует термического циклирования с диапазоном температур, значительно выходящим за пределы нормального использования, чтобы показать, что термическое циклирование не станет механизмом деградации в течение срока службы продукта. Однако этот тест может быть неудобным, так как он требует сложного оборудования и предоставляет ограниченные данные на этапе разработки, особенно если образцы подвержены повреждениям от термического циклирования. Например, один цикл между 85 и -40 °C может полностью повредить элемент, и этот тест выполняет функцию теста "прошел/не прошел", а не более постепенного теста деградации, который мог бы выявить различия между

элементами с похожей, но различной устойчивостью к повреждениям от термического циклирования.

Важным преимуществом ССЭ является их высокая производительность при низком уровне освещенности и в условиях помещений. Поскольку этот аспект привлекает все больше внимания, такие измерения также требуют стандартизации. Измерения при низком уровне освещенности можно классифицировать на две общие категории в зависимости от их целевого применения: для использования внутри помещений или на открытом воздухе. Существует фундаментальная разница между измерением и квалификацией солнечных элементов для использования в помещениях или на открытом воздухе, поскольку спектры источников света внутри помещений значительно отличаются как по спектральному распределению, так и по уровню облучения. Для применения на открытом воздухе эталонным спектром является спектр AM1.5G солнечного света, и лампы должны максимально соответствовать этому спектру или, как минимум, корректироваться с использованием коэффициента несоответствия, который можно рассчитать на основе внешней квантовой эффективности ССЭ и знания спектра измерений. Для проведения измерений при низком уровне освещенности под спектром AM1.5G следует использовать стандартный солнечный симулятор. Уровень облучения затем можно уменьшить либо с помощью нейтральных плотностных фильтров, либо с помощью проволочной сетки или перфорированных металлических листов, которые снижают интенсивность за счет затенения. Второй подход полезен для измерения устройств большого размера, и следует учитывать, что расстояние между образцом и перфорированным металлом должно быть намного больше расстояния между отверстиями в металлической пластине.

Для применения внутри помещений, например, использования солнечных элементов внутри зданий, используются искусственные источники света, такие как люминесцентные лампы, лампы накаливания и светодиоды. Поскольку в офисах и больших помещениях чаще всего используются

люминесцентные лампы, предлагается использовать их для характеристики производительности в условиях помещений

Разработка стандартных протоколов для ресурсных эксплуатационных тестов является важной частью исследования долговечности ССЭ. Эти протоколы включают:

- стандартизированные условия испытаний: установление четких параметров для тестирования (например, интенсивность света, температура и уровень влажности) позволяет обеспечить воспроизводимость результатов и сравнимость данных между различными исследованиями.

- долговременные испытания: эти испытания могут продолжаться от нескольких месяцев до нескольких лет, в зависимости от целей исследования. Они позволяют выявить долгосрочные тенденции деградации и стабильности устройств.

- методы анализа: для оценки изменений в характеристиках ССЭ используются различные методы анализа, такие как электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), которая позволяет изучить процессы рекомбинации и инъекции зарядов.

Тестирование устойчивости сенсibilизированных солнечных элементов к воздействию света и условиям окружающей среды является критически важным для понимания их долговечности и надежности. Разработка стандартных протоколов тестирования помогает исследователям оптимизировать состав материалов и конструкции устройств для достижения максимальной эффективности и стабильности в реальных условиях эксплуатации. Дальнейшие исследования в этой области помогут улучшить характеристики ССЭ и способствовать их коммерческому внедрению.

1. 5. 4. Представление результатов по деградации.

Существует несколько величин, которые номинально описывают рабочий срок службы устройства или модуля. Наиболее широко используемой метрикой является так называемый T80. Определение рабочего срока службы

в традиционных инженерных терминах дается как период времени, который проходит между начальной стабилизированной производительностью и моментом, когда достигнуто 80% от начальной производительности. Поскольку T80 так широко используется, рекомендуется как минимум сообщать значение T80 для любого исследования деградации. Такой подход особенно рекомендуется, когда требуется рассмотрение квалификации для конкретного применения.

Кривая деградации для ССЭ представляет собой график, отражающий изменение ключевых параметров устройства, таких как эффективность преобразования мощности (PCE), напряжение холостого хода (V_{oc}), ток короткого замыкания (J_{sc}) и коэффициент заполнения (FF), во времени. Она позволяет оценить, как устройство теряет свои первоначальные характеристики под воздействием внешних факторов, таких как свет, температура и влажность. Начальное состояние устройства (E_0 , T_0) фиксируется сразу после изготовления и соответствует его исходной производительности. Следующий этап - стабилизация (ES, TS) - включает измерение параметров после определенного времени, которое может учитывать период "приработки" или стабилизации устройства перед началом основного тестирования.

Ключевым показателем срока службы устройства является точка, в которой его производительность снижается до 80% от начального значения (E_{80} , T_{80}). Также важно учитывать деградацию до 80% от стабилизированного значения (ES_{80} , TS_{80}), что позволяет более точно оценить долговременную стабильность. Для полного понимания процесса деградации необходимо фиксировать JV-кривые на каждом из указанных этапов, что помогает выявить изменения в генерации и рекомбинации носителей заряда, а также влияние деградации на электрические параметры. Кривая деградации играет важную роль в выявлении ключевых механизмов старения ССЭ, таких как фотодеградация органических материалов, коррозия

металлических контактов или изменения морфологии активного слоя. Это позволяет разрабатывать стратегии для улучшения стабильности и увеличения срока службы солнечных элементов, что особенно важно для их практического применения в реальных условиях.

В настоящее время большинство органических солнечных элементов демонстрируют заметную деградацию производительности в диапазоне от часов до месяцев, что позволяет проводить прямые измерения. Однако по мере повышения стабильности органических солнечных элементов это становится невозможным. Альтернативным методом является ускоренное тестирование, при котором деградация искусственно ускоряется за счет применения повышенных уровней стресса, таких как повышенные температуры, циклические или периодические механические и/или электрические нагрузки, концентрированный свет и т.д.

Выводы к главе 1.

Были рассмотрены наиболее актуальные исследования последних лет, направленные на повышение эффективности фотопреобразования в ССЭ, за счет модификации функционального полупроводникового слоя. Было продемонстрировано, что структура, морфология и электронотранспортные свойства этого компонента в ССЭ могут быть настроены, что позволяет управлять как взаимодействием с солнечным светом, так и электронным током в работающих устройствах. В частности, оптимизированные структуры фотоанодов позволяют увеличить улавливание света через рассеивающие слои, что гарантирует практически полное поглощение света в спектральном диапазоне. Одновременно потери электронов могут быть минимизированы с помощью целого ряда стратегий. Среди наиболее используемых оксидов (TiO_2 и ZnO) TiO_2 , который был впервые применен в 1991 году, до сих пор остается самым эффективным. В совсем недавнем исследовании Гретцеля отмечается, что ZnO демонстрирует характеристики, сходные с TiO_2 . Однако свойства

переноса электронов отличаются: ZnO имеет более высокую скорость переноса, в то время как TiO₂ имеет более низкую скорость рекомбинации, более высокий уровень красителей и более быструю инжекцию электронов. Следует отметить, что при оптимизации фотоанодов применяются стандартные красители и электролиты, в то время как лишь в нескольких работах оптимизируются все компоненты системы ССЭ. Фактически, исследование новых форм, морфологий, структур и материалов показывает, что соответствующим образом спроектированные фотоаноды могут увеличить PCE по сравнению со стандартными мезопористыми слоями. Однако, похоже, что все рекордные ячейки основаны на вполне "стандартных" фотоанодах, в которых слой мезопористого титана соединен с рассеивающим слоем. Только в нескольких отчетах рассматриваются ССЭ с PCE выше 10% и фотоаноды, состоящие из различных наноматериалов. Кроме того, исследования структуры фотоанодов всегда связаны с применением стандартных молекул красителей/окислительно-восстановительных пар, в то время как почти нет исследований, направленных на применение молекул электролитов в сочетании с новыми наноструктурированными фотоанодами. Интересным способом увеличения PCE было бы испытание подходящих структурированных фотоанодов, сенсibilизированных молекулами новых красителей. Это, вероятно, позволит создать высокоэффективную структуру, в которой все критические части ячейки будут оптимизированы для повышения PCE.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования.

В этой главе диссертации будут рассмотрены методы исследования структуры материалов, которые играют ключевую роль в разработке сенсibilизированных солнечных элементов (ССЭ). Изучение структуры и свойств материалов важная часть процесса разработки ССЭ, оптимизации конструкции и улучшения их характеристик. Совокупность рассмотренных методов позволяет получить информацию о структуре материалов на разных уровнях, от атомного до макроскопического.

2.1. Методы исследования структуры материалов

2.1.1. Рентгенофазовый анализ

Метод рентгеновского фазового анализа (РФА) представляет собой мощный инструмент для исследования кристаллической структуры вещества на атомарном уровне. Этот метод основан на принципах дифракции рентгеновских лучей на периодически упорядоченных атомных решетках в кристаллических материалах.

Использование метода РФА имеет ряд важных научных и практических применений. Во-первых, он позволяет определить фазовый состав образцов, что необходимо для идентификации различных кристаллических структурных фаз в материалах. Во-вторых, метод РФА позволяет определить параметры элементарной ячейки кристаллических материалов, такие как параметры решетки, углы ориентации и прочие характеристики, что является важной информацией для понимания структуры материалов и их свойств. В области материаловедения РФА играет ключевую роль в разработке новых материалов с заданными свойствами, контроле качества материалов, а также в более глубоком понимании физических и химических процессов, происходящих в материалах на молекулярном уровне.

В этой работе, фазовый анализ материалов определяли методом РФА с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK α -излучение) в диапазоне углов 10° – 70° с шагом $0.02 \times 2\theta$ и выдержкой не менее 0.4 с/шаг. Индицирование дифрактограмм проводили с

помощью базы данных ICDD PDF2 (2012). Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.1.2. Оптические методы исследования

Оптические методы исследования материалов в химии твердого тела и материаловедении представляют собой инструментарий для анализа и характеристики физических и химических свойств материалов. Они позволяют осуществлять не только качественную, но и количественную оценку параметров материалов, а также изучать их структуру и взаимодействие с внешней средой.

Одним из основных преимуществ оптических методов является отсутствие разрушающего воздействия на исследуемый материал, что делает их идеальным выбором для не инвазивного анализа. Кроме того, оптические методы обладают высокой чувствительностью и разрешающей способностью, что позволяет исследовать материалы на микро- и нано- масштабах. Среди основных оптических методов, применяемых в исследованиях материалов, следует выделить спектроскопию в видимом, ультрафиолетовом (УФ) и инфракрасном диапазонах, флуоресцентную спектроскопию, рамановскую спектроскопию (или комбинационное рассеивание света, КРС) и другие. Каждый из этих методов обладает своими уникальными преимуществами и предоставляет информацию о различных аспектах структуры и свойств материалов. Такие методы играют ключевую роль в изучении оптических и электронных свойств материалов, в том числе определении их оптических констант, ширины запрещенной зоны, коэффициента преломления и поглощения, коэффициента молярной экстинкции, а также в исследовании процессов фото- и электро- люминесценции. Кроме того, они широко применяются для анализа поверхностных и интерфейсных свойств материалов, включая структуру поверхности, адсорбцию молекул и другие важные процессы.

В работе оптические свойства материалов были исследованы с помощью спектрометра Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Agilent Technologies) в диапазоне длин волн от 350 до 800 нм. Для записи спектров диффузного отражения (СДО) использовалась интегрирующая сфера. По результатам спектров СДО были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны для материалов с использованием метода Кубелки-Мунка 92 [108].

ИК-спектры исследуемых материалов были зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer), оснащенный приставкой диффузного отражения (DRA), в интервале 4000–1000 см⁻¹.

Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.1.3. Динамическое рассеяние света

Метод динамического рассеяния света (ДРС) используется для оценки размера частиц в коллоидных системах и полимерных растворах. Это оптическая техника, основанная на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света при изменении его частоты.

В основе метода лежит зависимость между средним квадратом флуктуаций интенсивности рассеяния и коэффициентом диффузии частиц.

Применение метода ДРС позволяет получить информацию о размерах частиц в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрон. Этот метод является относительно простым, не требует специальной подготовки образца и может быть использован для исследования различных типов коллоидных систем и полимерных растворов.

При использовании метода ДРС важно учитывать ограничения, связанные с наличием агрегатов частиц, а также с оптическими свойствами системы и чувствительностью измерительной аппаратуры. В то же время, метод ДРС может быть полезным инструментом для изучения свойств коллоидных и полимерных систем, таких как размер, форма и структура частиц, а также их агрегация и динамика.

В работе для определения размеров частиц был использован Анализатор размера частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z (Москва, Россия).

Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.1.4. Исследование морфологии поверхности функциональных слоев

Исследование морфологии поверхности функциональных слоев осуществлялось с использованием оптической и электронной микроскопии.

Оптическая микроскопия обладает высоким разрешением и позволяет получать изображения поверхности с подробной информацией о ее структуре и текстуре на микронном и субмикронном уровнях. Электронная микроскопия, в свою очередь, обеспечивает еще более высокое разрешение и позволяет исследовать поверхность на атомарном уровне. В ходе данной работы были исследованы различные функциональные слои с использованием комбинации оптической и электронной микроскопии. Оптическая микроскопия была использована для получения общего обзора структуры и морфологии поверхности, в то время как электронная микроскопия позволила получить более детальные и точные данные о распределении частиц, морфологии кристаллов и других важных параметрах. Использование оптической микроскопии позволило выявить общие характеристики функциональных слоев, это дало возможность провести первоначальную оценку качества и равномерности нанесения слоев, а также выявить возможные дефекты или аномалии в структуре. Оптические снимки поверхности для исследования морфологии образцов были получены на оптическом микроскопе Nikon ECLIPSE Ni-E/Ni-U.

Электронная микроскопия позволила дополнительно исследовать внутреннюю структуру функциональных слоев в нано масштабе, установить наличие или отсутствие дефектов, а также проанализировать химический состав поверхности методами рентгеновской спектроскопии и электронной дисперсионной спектроскопии. Данные по электронной микроскопии в работе были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN

AMBER GMH. Таким образом, комбинация оптической и электронной микроскопии позволяет получать полную и всестороннюю информацию о морфологии и структуре поверхности функциональных слоев, что является важной информацией для разработки новых материалов и технологий.

Для оценки рельефа поверхности пленок, определения шероховатости, был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данный метод позволяет получать изображения поверхности с высоким пространственным разрешением и широко применяется для изучения тонких пленок и наноструктурированных материалов. В основе метода лежит регистрация взаимодействия между острием зонда и поверхностью образца при их относительном перемещении. Зонд, закрепленный на упругой консоли (кантилере), сканирует поверхность образца, а возникающие при этом силы взаимодействия вызывают отклонение консоли, которое фиксируется оптической системой микроскопа. На основе зарегистрированных сигналов формируется трехмерная карта поверхности исследуемого образца.

Данные по АСМ в работе были получены на приборе Solver-PRO (NT-MDT, Зеленоград, Россия) в полуконтактном режиме. Для изучения всех образцов на АСМ использовался зонд серии ETALON (ScanSens, Bremen, Germany) с радиусом скругления кончика < 35 нм. Измерения проводились на воздухе.

Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.2. Методы исследования функциональных свойств материалов

В этом разделе рассмотрены методы исследования физических свойств различных материалов, применяемых в устройствах ССЭ. Определение физических свойств материалов крайне важно для оптимизации их характеристик в процессе создания новых материалов и устройств на их основе. Это позволяет лучше понимать процессы, протекающие в материалах, и разрабатывать новые технологии, основываясь на полученных данных.

2.2.1. Термогравиметрический анализ

Метод термогравиметрического анализа (ТГА) является одним из основных инструментов для исследования физико-химических свойств материалов. Он основан на измерении изменения массы образца в зависимости от температуры или времени при постоянном нагреве.

ТГА широко применяется в различных областях науки и техники, таких как материаловедение, химия, физика, биология и медицина. С помощью этого метода можно определить состав, структуру, свойства и стабильность материалов, а также исследовать процессы, происходящие при их термической обработке.

Одним из главных преимуществ ТГА является его простота и доступность. Он не требует сложного оборудования и может быть выполнен на стандартных термоаналитических установках. Кроме того, ТГА позволяет проводить анализ образцов в широком диапазоне температур и времен, что делает его универсальным методом для исследований.

Однако, как и любой метод, ТГА имеет свои ограничения. Одним из них является сложность интерпретации результатов, особенно при анализе сложных систем. Кроме того, результаты анализа могут зависеть от условий эксперимента, таких как скорость нагрева, атмосфера и т.д.

Тем не менее, применение метода ТГА в исследованиях материалов является важным шагом на пути к пониманию их свойств и разработке новых технологий.

В работе ТГА был реализован на приборе NETZSCH TG 209 F1 Iris в диапазоне температур 35-520 °С. Образцы в тигле Al_2O_3 нагревались с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин в динамическом режиме. При нормальной атмосфера воздуха (поток газа 30 мл/мин). Защитный поток Ar составлял 20 мл/мин. Расширенный газовый анализ проводился на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 Aëolos с электронной ионизацией (энергия ионизации 70 эВ), подключенного по линии передачи, нагретой до 290°С.

Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.2.2. Диэлькометрия тонких слоев

Измерения диэлектрических свойств функциональных материалов в сенсibilизированных органическим красителем солнечных элементах представляют собой важную область исследований в современной фотоэлектрической технике. Данные характеристики важны для понимания и улучшения эффективности ССЭ, основанных на органических красителях, и разработки новых материалов с улучшенными характеристиками. Измерения этих свойств позволяют получить информацию о диэлектрической проницаемости и других параметрах, влияющих на электрическую восприимчивость и потери в материалах. Измерения диэлектрических свойств функциональных слоев ССЭ имеют важное практическое значение. Они позволяют оценить эффективность сенсibilизации и влияние красителей на электрические характеристики функциональных слоев солнечных элементов. Полученные результаты измерений диэлектрических свойств функциональных материалов в ССЭ могут быть использованы для оптимизации и улучшения конструкции солнечных элементов, а также для разработки новых материалов с повышенной производительностью и долговечностью.

Измерения проводились с помощью диэлектрического спектрометра NOVOCONTROL BDS. Прибор позволяет проводить исследования электрофизических свойств различных материалов - диэлектриков, полупроводников, в том числе в наноструктурированной форме в большом температурном диапазоне. Чтобы измерить диэлектрические свойства мезопористого слоя диоксида титана в том виде, в котором этот материал используется в ССЭ, была изготовлена приставка, позволяющая производить измерения в пленках на стекле с проводящим слоем (рисунок 2.1).

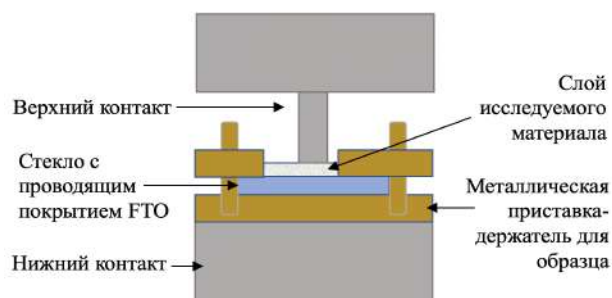


Рисунок 2.1. Схема ячейки для измерения диэлектрических свойств пленки диоксида титана, сформированной на стекле с проводящим покрытием FTO.

Был использован метод параллельных пластин, в итоге измерительная конструкция представляла собой конденсатор, где измеряемый материал помещался между его пластинами. Эквивалентная схема представлена на рисунке 2.2 В каждом эксперименте площадь контактов и толщина измеряемого слоя (пленки) оставались постоянными.

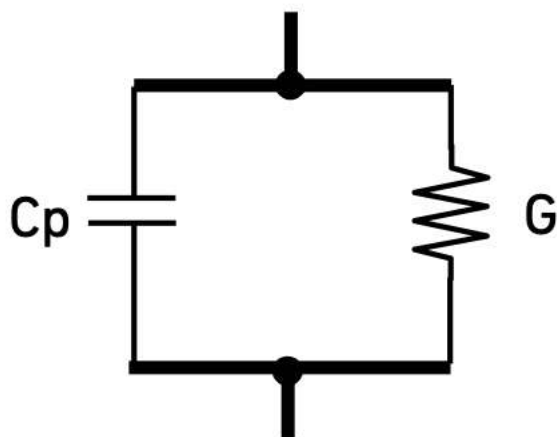


Рисунок 2.2. Эквивалентная схема используемого метода измерения диэлектрических свойств материала.

Исследования проводились на оборудовании МПГУ Москва, Россия и РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

2.2.3. Электрохимические исследования (циклические вольтамперограммы, фотопотенциалы, вольтамперные характеристики).

Электрохимические измерения проводились для ФА, sensibilizированных красителями. ФА являются важной частью конструкции солнечных элементов и отвечают за преобразование солнечной энергии в электрическую. Измерения характеристик в ФА позволяют исключить влияние дополнительных компонентов (противоэлектрод, электролит) в систему факторов, связанных со сборкой (герметизация ячейки, качество заполнения ячейки электролитом).

Измерения ВАХ на уровне ФА позволяют проводить более быстрые и более дешевые эксперименты, поскольку не требуется сборка полного солнечного элемента. Это позволяет более эффективно исследовать различные варианты материалов и структур для оптимизации процессов преобразования солнечной энергии.

Электрохимические измерения позволяют получить важную информацию о работе функциональных слоев ССЭ, что позволяет понять процессы, происходящие в структуре во время работы ССЭ.

Для сравнения фотоэлектрохимических свойств ФАв на основе TiO_2 , sensibilizированных красителями, была использована трехэлектродная ячейка РЕСС-2, обеспечивающая одинаковые экспериментальные условия для фотоэлектрохимических измерений. В качестве рабочего электрода служил ФА, а в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока площадью поверхности 5 см^2 . В качестве электрода сравнения использовалась серебряная проволока. Используемый электролит - стандартная система I^-/I_3^- ($0,5 \text{ M LiI} + 0,05 \text{ M I}_2$) в ацетонитриле. Рабочий электрод освещался имитатором солнечного спектра Newport 96000 AM 1.5 мощностью 100 мВт/см^2 . Мощность освещения на разных расстояниях определяли с помощью аппарата Nova (OPHIR-SPIRICON Inc.).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали на потенциостате/гальваностате PAR (Princeton Applied Research) 273 со стандартным программным обеспечением. Измерения проводились в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке, поддерживаемой при постоянной температуре (25 °С) в растворе дихлорметана, содержащем $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ М краситель и 0,2 М Bu_4NPF_6 в качестве фонового электролита в условиях высокой чистоты. атмосфера аргона. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный диск СУ-2000 ($0,0078 \text{ см}^2$), запрессованный в тефлон, а вспомогательным электродом - платиновая сетка (1 см^2). Потенциалы измерялись относительно Ag-электрода квазиэталоны в том же растворе. Потенциальные скорости развертки находились в диапазоне от 0,050 до $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциал пары Fc/Fc^+ по отношению к Ag в том же растворе составляет $\sim 0,20 \text{ В}$ [109].

В работе была использована модулированная по интенсивности спектроскопия фототока (МФТС) и фотоэдс-спектроскопия с модулированной интенсивностью (МФЭС) для изучения рекомбинационных характеристик фотоанода, сенсibilизированного красителем [110, 111]. Измерения МФТС и МФЭС проводились на рабочей станции SIMPS-QE/IPCE компании ZAHNER. Рабочий электрод освещался перестраиваемым источником света TLS03. МФЭС снимались без наложения внешней поляризации, т.е. в условиях разомкнутой цепи (OC). МФТС записывались в условиях короткого замыкания (КЗ).

Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостате IPC Pro MF. Рабочий электрод освещали симулятором солнечного спектра AM 1.5 (Newport) мощностью $100 \text{ мВт}/\text{см}^2$. Мощность освещения контролировали с помощью аппарата Nova (Ophir-Spiricon Inc.). Измерения квантовой эффективности фотоанодов проводили на приборе SIMPS-QE/IPCE (ZAHNER). Рабочий электрод освещали перестраиваемым источником света TLS03.

Измерения проводились в ИФХЭ РАН, Москва, Россия.

2.3. Методы оценки эффективности устройств солнечных элементов

В данном разделе будет рассмотрена важность исследования не только отдельных функциональных материалов, но и готового устройства ССЭ в целом. Оценка эффективности ФА, безусловно, важна и информативна на начальном этапе разработки ССЭ, однако она не дает полного представления о работе готового устройства, поскольку эффективность преобразования солнечной энергии зависит не только от свойств фотоанода, но и от взаимодействия всех компонентов ССЭ между собой. Изучение эффективности готовых работающих устройств ССЭ позволяет учесть все факторы, влияющие на работу устройства, и выявить возможные проблемы или ограничения, которые могут возникнуть в процессе эксплуатации. Таким образом, анализ эффективности функционирования устройства является значимым этапом в процессе развития и оптимизации сенсibilизированных солнечных элементов.

Измерения проводились в ИФХЭ РАН, Москва, Россия.

2.3.1. Методика оценки эффективности преобразования солнечного света

Эффективность преобразования солнечного света оценивается по данным вольтамперометрии. Вольт-амперометрические (ВАХ) кривые для ССЭ были получены с использованием спектрального фотоэлектрохимического измерительного комплекса Zolix SCS10-PEC. Источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 150 Ватт, спектральный диапазон которой составлял от 300 до 1100 нанометров. Погрешность установки длины волны составляла $\pm 1,0$ нанометр. Для регистрации ВАХ использовалась программа, разработанная в среде графического программирования LabView. Лицевая панель данной программы с элементами органов управления, задаваемыми параметрами и результатами обработки представлена на рисунке 2.3

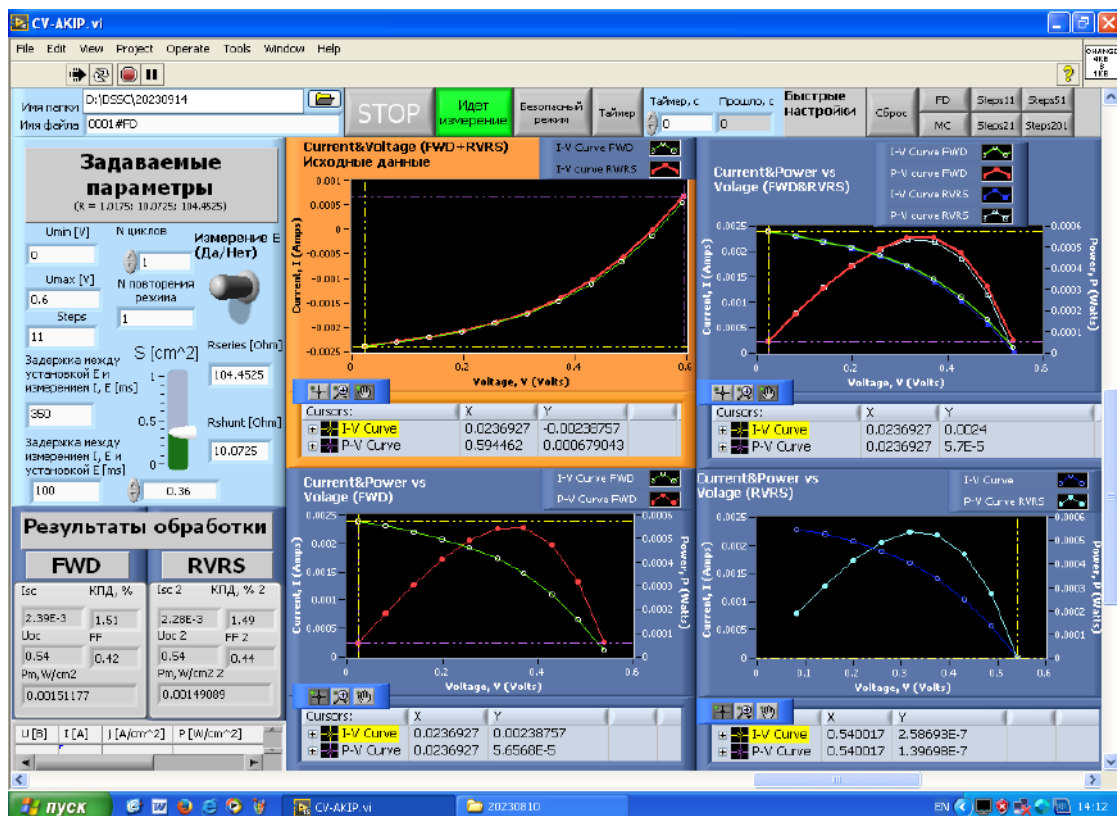


Рисунок 2.3. Программа для измерений вольт-амперных характеристик

В программе устанавливаются исходные данные: имена папки и файла; U_{\min} , U_{\max} - минимальное и максимальное напряжения смещения; Steps - количество измеряемых точек; времена задержек между установкой E и измерением I, E, между измерением I, E и установкой E; количество циклов измерений; количество повторений режима в одной точке измерения; S – площадь элемента; значения сопротивлений R_{series} (R_s) и R_{shunt} (R_{sh}), установленные в блоке преобразователя напряжения; таймер – время задержки между измерениями.

Программа выполняет расчет напряжения, подаваемого с источника напряжения, по следующей формуле:

$$E(U) = I_s R_s + U = (I_{sh} + I) R_s + U = (U / R_{sh} + I) R_s + U \quad (1)$$

,где I – это ток, идущий через ССЭ (или фотодиод) и определяемый с помощью программируемого амперметра, U – напряжение смещения, подаваемое непосредственно на ССЭ (или фотодиод), R_{sh} , R_s – значения сопротивлений в блоке преобразователя.

С помощью установки времени таймера осуществляется постоянный мониторинг и запись ВАХ характеристик в файл. Программа автоматически изменяет порядковый номер для каждого нового файла, эти функции особенно важны при исследовании кинетики деградации ССЭ, о чем будет более подробно описано в следующих разделах.

Для учета гистерезиса измерения выполняются от U_{\min} до U_{\max} (прямой ход FWD) и от U_{\max} до U_{\min} (обратный ход RVRS).

По завершению каждого измерения программа отображает результаты в виде графиков зависимостей $I(U)$ и $P(U)$ для FWD и RVRS хода, а также значения коэффициента полезного действия – PCE, тока короткого замыкания J_{sc} , напряжения холостого хода – V_{oc} , коэффициента заполнения – FF, значение мощности в точке максимальной мощности – P_m . Получаемые выходные данные автоматически сохраняются в текстовый файл, а также файл изображения со скриншотом экрана.

Измерения проводились в НИУ МИЭТ, Зеленоград, Россия и ИОНХ РАН, Москва, Россия.

2.3.2. Методика оценки квантовой эффективности ячеек

Квантовая эффективность - параметр, характеризующий способность устройства преобразовывать падающий солнечный свет в электричество. Он определяется как отношение количества поглощенных материалом фотонов к общему количеству падающих фотонов. Данные об этом параметре помогают определить оптимальные условия эксплуатации устройства, выявить возможные проблемы и ограничения, а также оценить эффективность использования различных материалов и технологий в процессе производства ССЭ.

Спектры действия монохроматической эффективности преобразования фотонов в ток (IPCE) для солнечных элементов были получены с использованием системы измерения фотоэлектрохимических характеристик

SCS10-PEC. Все измерения проводились при комнатной температуре (20 ± 2 °C).

Для регистрации спектров квантовой эффективности использовалась программа, разработанная в среде графического программирования LabView.

2.4. Методика исследований деградации элементов с помощью климатической камеры

В данном разделе будут описаны методы изучения устойчивости функциональных материалов сенсibilизированных солнечных элементов и самих устройств на их основе. Исследование деградации материалов и компонентов необходимо для определения их стабильности и долговечности, что в значительной степени влияет на эффективность и надежность работы сенсibilизированных солнечных элементов в целом.

Определение устойчивости элементов позволяет выявить возможные причины их деградации и разработать способы их предотвращения или минимизации. Это может включать оптимизацию процессов изготовления, выбор более устойчивых элементов, изменение конструкции сенсibilизированных солнечных элементов и так далее.

Таким образом, изучение деградации материалов и элементов является важным этапом в процессе создания надежных и эффективных сенсibilизированных солнечных элементов.

Для выполнения климатических испытаний при циклическом изменении освещения, температуры и влажности был использован следующий макет высокоточной установки для климатических фотовольтаических испытаний (см. Рис. 1).

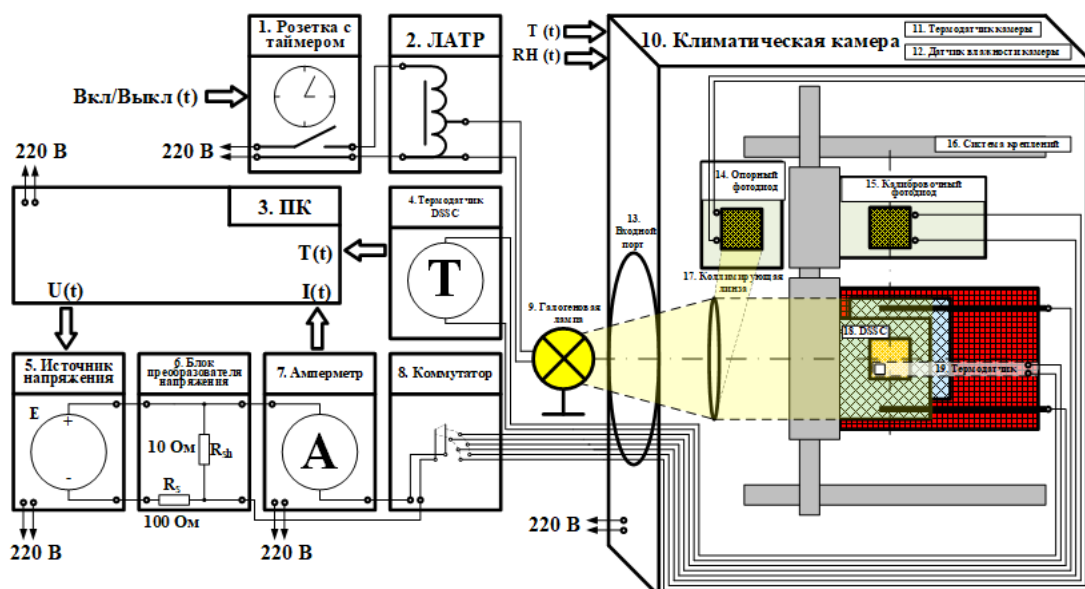


Рисунок 2.4. Макет высокоточной установки для климатических фотовольтаических испытаний

В макете было использовано следующее оборудование: климатическая камера тепла и холода REOSAM TCH-150, программируемый источник постоянного напряжения АКПП-1124, программируемый вольтметр АКПП-В7-78/1 (амперметр), источник света на основе галогеновой лампы 50 Вт с освещенностью 1000 Вт/м^2 при диаметре пучка 1 см, программируемая розетка с таймером, лабораторный автотрансформатор ЛАТР, опорный и калибровочный Si фотодиоды ($S = 6 \times 6 \text{ мм}^2$), платиновый термодатчик PT-1000, система креплений, термометр, ПК.

Макет установки позволяет при заданных климатических режимах температуры, влажности и интенсивности освещения, а также при их циклическом изменении выполнять измерение вольт-амперных характеристик ССЭ.

Мониторинг температуры осуществляется по двум каналам: с помощью датчика температуры камеры и с помощью датчика температуры исследуемого образца. Распределение температуры в камере неравномерно и содержит некоторый температурный градиент, также при освещении лампой образец испытывает излучательный нагрев. Поэтому измерение температуры при испытаниях с изменением температуры, влажности и освещенности в камере должно выполняться строго на образце.

Мониторинг освещенности выполняется по трем каналам:

- 1) непосредственно с помощью ССЭ
- 2) с помощью калибровочного фотодиода с известным КПД
- 3) с помощью опорного фотодиода.

Опорный фотодиод необходим для учета колебаний уровня освещенности в течении долгого времени, обусловленных деградацией источника освещения; колебанием температуры в помещении с источником и скачками напряжения в сети питания 220 В.

Освещение образца осуществляется с помощью галогеновой лампы. Коллимирующая линза формирует пучок светового пятна заданного диаметра.

С помощью системы креплений осуществляется прецизионное перемещение испытуемого элемента ССЭ и калибровочного фотодиода для поочередного наведения на световое пятно. Калибровочный фотодиод необходим для установки необходимого уровня освещения 1000 Вт/см^2 . Термодатчик (рисунок 2.5) необходим для более точного контроля температуры испытуемого элемента ССЭ и надежно фиксируется с ним. Термодатчик представляет собой конструкцию, максимально близкую к ССЭ, с термодатчиком внутри.

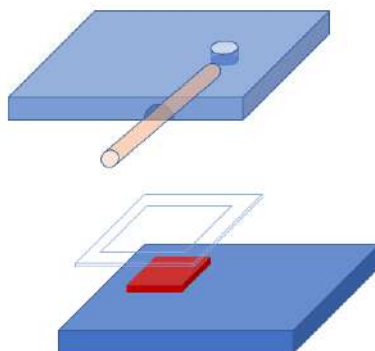


Рисунок 2.5. Термодатчик для ССЭ.

Опорный фотодиод надежно зафиксирован и неподвижен, что необходимо для контроля изменения уровня освещенности.

С помощью коммутатора выполняется выбор устройства (ССЭ, калибровочный или опорный фотодиод) для получения J/V – кривых.

С помощью ПК и установленной программы LabView выполняется установка напряжения на источнике напряжения. Установленное напряжение подается в блок преобразователя для его уменьшения до нужного уровня.

Блок преобразователя также необходим для изменения направления тока в контурах схемы. Подключение ССЭ напрямую к источнику привело бы протеканию отрицательного тока через источник напряжения, что недопустимо и заблокировало бы его работу. В блоке преобразователя отрицательный ток протекает же через клеммы, подключенные к ССЭ, в то время как весь остальной ток положителен и проходит через резисторы R_s и R_{sh} .

Напряжение с преобразователя смещает напряжение на ССЭ, что приводит к изменению тока в контуре с ССЭ. Колебания тока регистрируются Амперметром и передаются в ПК. По итоговым показаниям $U(t)$, $I(t)$ с помощью программы LabView строятся вольт-амперные характеристики ССЭ, по которым далее определяются значения коэффициента полезного действия – η_{CE} , тока короткого замыкания I_{sc} , напряжения холостого хода – V_{oc} , коэффициента заполнения – FF .

Данные с термодатчика в процессе измерений также передаются в ПК.

Для продвинутого уровня испытаний с термоциклированием (ISOS-T-3) требуется самое современное оборудование, в котором температуру можно циклически изменять от 85 до -40 °C и контролировать в ходе цикла.

Циклирования с освещением, нагревом, замораживанием и регулировкой влажности представляют собой усовершенствованные «расширенные» (ISOS-LT-3) типы термоциклирования, которые позволяют моделировать в лабораторном масштабе естественные процессы. За один день обычно проводят 6–12 циклов суточных и сезонных колебаний солнечной радиации, температуры и влажности, которыми могут быть подвержены ССЭ в условиях эксплуатации.

Совместное воздействие циклического изменения освещения, температуры и влажности, как и в реальном мире, увеличивает нагрузку на

образцы, что имеет решающее значение для максимального соответствия реальным условиям эксплуатации. В частности, добавление света приводит к двум важным эффектам:

В отличие от конвективного нагрева, который обеспечивает равномерную температуру образца, однонаправленный ИК-нагрев при освещении вызывает градиент температуры в материале от передней к обратной стороне испытуемого образца, что создает дополнительные термомеханические напряжения и может изменить скорость нагрева, создать различные диффузионные процессы.

Генерация тока является источником электрически индуцированных напряжений, которые усиливают виды отказов, такие как коррозия металлических деталей [112].

Для выполнения испытаний с совместным воздействием циклического изменения освещения, температуры и влажности был использован следующий профиль термодублирования, показанный на рисунке 2.6.

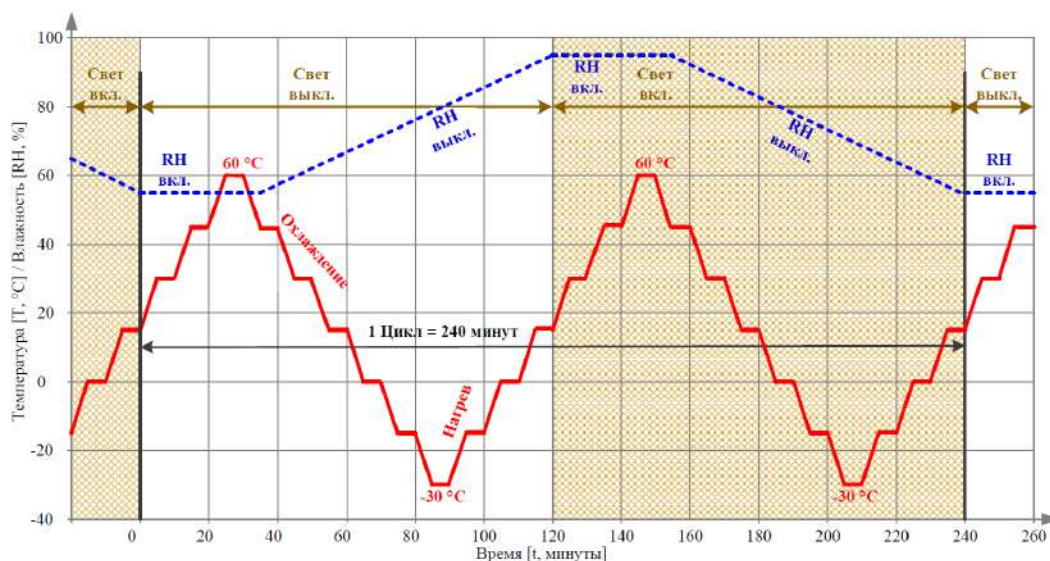


Рисунок 2.6. – Профиль циклического изменения освещения, температуры и влажности

Исследования производились на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

Выводы к главе 2.

В этой главе кратко описаны основные методы анализа синтезированных материалов и измерений полученных устройств. Рассмотрены методы исследования структуры материалов, такие как РФА. Оптические методы исследования: ДРС, РЭМ, оптическая микроскопия. Методы исследования функциональных свойств материалов: ТГА, диэлькометрия, для использования которой была разработана специальная приставка для возможности измерений диэлектрических свойств пористых пленок оксида металла на проводящем стекле. Электрохимические исследования для оценки работы ФА для ССЭ. И методы оценки эффективности готовых устройств ССЭ, в том числе квантовой. Все вышеперечисленные методики общеизвестны и стандартны, но также в главе представлены и оригинальные решения, для исследования деградации элементов с помощью климатической камеры. Для этого была модифицирована камера тепла и холода REOSAM ТСН-150 – в нее была интегрирована измерительная установка для регистрации ВАХ в реальном времени и разработаны протоколы исследования деградации ССЭ.

Глава 3. Изготовление фотоанодов для сенсibilизированных красителем солнечных элементов, разработка методики сборки ССЭ и их модификация.

В этой главе подробно описаны методики изготовления сенсibilизированных красителем солнечных элементов (ССЭ) и отдельных компонентов, необходимых для их создания.

Приведен полный технический маршрут изготовления устройств ССЭ. Подробно описаны получение материалов разных составов (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) и разных модификаций (микрoкристаллические формы, наностолбики) для использования их в качестве функциональных слоев для ССЭ, как твердотельных, так и гибких. Изготовление функциональных слоев для ССЭ является ключевым этапом в создании высокоэффективных и устойчивых солнечных элементов. Получение материалов различных составов, таких как TiO_2 , и ZnO , представлено с использованием современных методов синтеза и обработки, что позволяет добиться нужных свойств и структурных особенностей этих материалов.

Также есть часть, посвященная модификации стандартной конструкции устройства частицами кремния. Описание практической работы, представленное в третьей главе, подробно раскрывает процессы изготовления и модификации компонентов для сенсibilизированных красителем солнечных элементов.

3.1. Изготовление фотоанодов и устройств на основе TiO_2

Диоксид титана самый распространенный материал, используемый в качестве функционального слоя в ССЭ. Он прост в синтезе, нетоксичен, стабилен и доступен. Отработка методики получения слоев диоксида титана дает возможность исследовать другие функциональные компоненты ССЭ, такие как, например, красители, с целью повысить эффективность работы устройств. В этом разделе будет рассмотрен процесс изготовления фотоанодов

(ФА) для ССЭ на основе диоксида титана с момента синтеза этого материала до получения готового фотоанода и его модификации.

3.1.1. Синтез пасты диоксида титана и создание фотоанодов на ее основе.

Для синтеза диоксида титана был использован метод, позволяющий получать слабоагрегированные порошки с размером частиц (8–13 нм) и удельной площадью поверхности 150–200 м²/г. Метод характеризуется высокой скоростью формирования конечного продукта (~60 мин) и заключается в проведении синтеза в условиях гидротермально-микроволновой обработки (Berghof Speedwave MWS four) при температурах ~200 °С. В качестве реакционной смеси в тefлоновый автоклав (степень заполнения ~30%) загружается водная суспензия аморфного диоксида титана $TiO_2 \cdot xH_2O$, содержащей 11,9 г/л диоксида титана с добавлением 130 мкл HF и 1,11 г NH_4F (концентрация HF составляет 0.1 М, концентрация NH_4F – 1 М) при 200 °С в течение 1 ч. Скорость нагрева ~30 °С/мин. Аморфный гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot xH_2O$ получали методом осаждения из водного раствора титанилсульфата ($TiOSO_4$) с использованием раствора аммиака в качестве осадителя. Осаждение проводили при интенсивном перемешивании до достижения pH 7–9. Образовавшийся осадок выдерживали в маточном растворе в течение 12–24 часов, после чего отделяли фильтрованием и промывали деионизированной водой до полного удаления сульфат-ионов, контролируемого реакцией с раствором $BaCl_2$. Продукт сушили при 60–80 °С.

Снижения степени агрегированности частиц в суспензиях удалось добиться путем введения при синтезе в реакционную смесь плавиковой кислоты. Полученные в результате суспензии диоксида титана не содержали агрегатов частиц размером более 100 нм, что было подтверждено по результатам измерения ДРС (рисунок 3.1). На рисунке показано, что распределение по размерам частиц находится в диапазоне 10-50 нм. На

вспомогательном графике видна степень приближения расчетов, из которых в таблице под графиками выявлены, что в основном наблюдаются две фракции частиц – 15 и 39 нм.

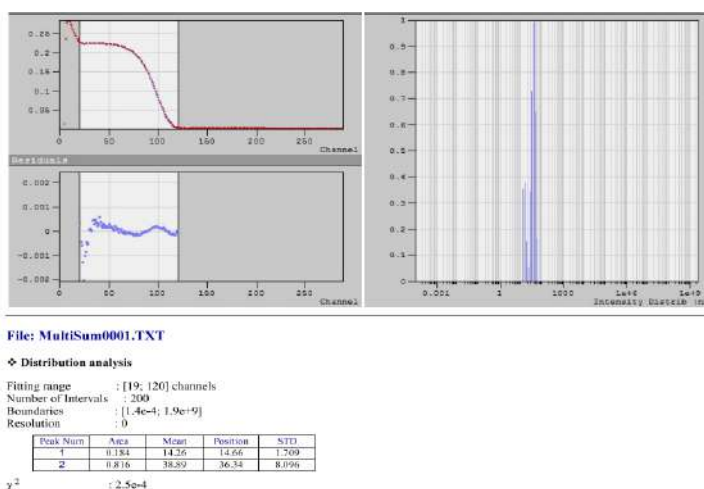


Рисунок 3.1. Результаты динамического рассеяния света (ДРС) для суспензий TiO_2 , получаемых в присутствии плавиковой кислоты.

После завершения обработки автоклавы охлаждали на воздухе, твердофазные продукты отделяли центрифугированием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение 24 ч при 50 °С или же переводили в спиртовую суспензию многократной промывкой изопропиловым спиртом и центрифугированием для удаления избытка фторид-ионов. Центрифугирование проводилось в диапазоне от 9000 до 25000 об/мин до нулевого значения проводимости маточного раствора, которая контролировалась после каждого процесса центрифугирования экспресс тестером EC/TDS метр COM-80. Процедура была предусмотрена с целью уменьшения агрегирования наночастиц диоксида титана, что в итоге должно было улучшить однородность пленок, сформированных на подложках для последующего применения их в качестве функциональных слоев в ССЭ. Таким образом использование изопропанола в процессе синтеза позволяет получить слабо агрегированные частицы с узкой дисперсией по размерам. Предварительная же сушка диоксида титана с последующим диспергированием в изопропаноле не позволяет получить однородные пасты без отдельно выбивающихся своими размерами частиц TiO_2 . В противном

случае формируются достаточно прочные агрегаты размером до нескольких сотен микрон, которые не разрушаются даже при механическом (перетирание в ступке или помол в шаровой мельнице) воздействии. Использование механического воздействия, особенно длительного, нежелательно в связи с опасностью загрязнения суспензии материалом мелющих тел (т.н. «напол») (рисунок 3.2).

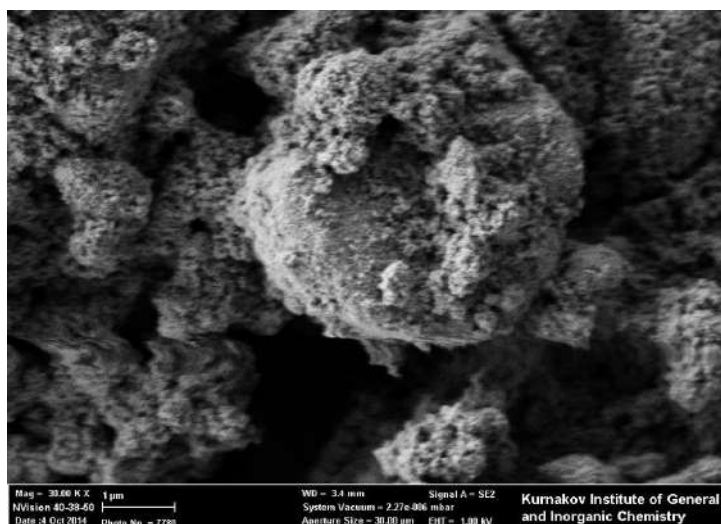


Рисунок. 3.2. Микрофотографии, полученные в СЭМ, поверхности фотоанодов из нанокристаллического диоксида титана на котором виден большой агрегат диаметром ~3мкм.

Очищенный диоксид титана переводят в золь путем добавления изопропанола (30 мл) и ультразвуковой обработки суспензии. К полученному золью добавляют этилцеллюлозу (в количестве 10 масс.%) и перемешивают до полного растворения, после чего добавляют (\pm)- α -терпинеол (массовое соотношение TiO_2 : терпеновый спирт составляет 1:4). Требуемую вязкость получаемой смеси обеспечивают отгонкой избытка летучих компонентов на роторном испарителе. Таким образом, был реализован метод приготовления паст на основе нанокристаллического диоксида титана для последующего формирования функциональных полупроводниковых слоев для устройств ССЭ.

Фотоанод для ССЭ представляет собой прозрачную подложку с проводящим покрытием (FTO или ITO) на которую нанесена пленка полупроводникового материала. (Рисунок 3.3) Этот материал должен

выполнять роль матрицы для сорбции большого количества красителя и обеспечивать беспрепятственный транспорт сгенерированных электронов. В этом разделе будет рассмотрено использование мезопористых пленок TiO_2 в устройствах ССЭ.



Рисунок 3.3. Общий вид заготовки фотоанода, подложка с проводящим слоем и сформированным слоем диоксида титана.

Для изготовления ФА были использованы стекла с проводящим покрытием FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) фирмы Solaronix (толщина 2,2 мм, поверхностное сопротивление $7 \text{ Ом}/\text{м}^2$ и пропускание $>70\%$ в диапазоне от 470 до 1100 нм). Для улучшения адгезии пористой пленки, и чтобы исключить возможные дефекты, на проводящую подложку был нанесен барьерный (компактный) слой. Слой наносился методом осаждения из водного раствора TiCl_4 и HCl .

На подготовленную подложку уже с компактным слоем наносили пористую пленку диоксида титана. Все слои нанокристаллического TiO_2 были нанесены сначала в виде пасты в идентичных условиях ножевым методом (doctor blade) схема метода представлена на рисунке 3.5. Технология нанесения пасты для формирования пленки следующая, вещество (паста) наносится перед лезвием, установленном над подложкой под определенным углом. Затем вещество между движущимся/стационарным ножом и движущейся/стационарной подложкой, при этом формируется пленка. Преимуществами данного метода являются большая площадь и однородность получаемой пленки, малый расход вещества. В данной работе использовалась маска в виде рамки для ограничения площади поверхности пленки и контроля ее толщины. Толщина рамки, соответственно, и конечной пленки, контролируется толщиной материала, из которого сделана рамка, она

формируется слоями (или слоем) в зависимости от необходимой толщины пленки, скотча, чьи характеристики заранее известны ГОСТ 20477-86.

Далее слои проходили термическую обработку - отжиг при температуре $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t=1\text{ ч}$. Такая температура и время выдержки необходимы для кристаллизации вещества, в частности, для получения анатазной формы кристаллов TiO_2 . По данным ТГА (рисунок 3.7), видно, что после достижения $T \approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается резкая потеря массы – 70%, что связано с испарением спиртов, далее мы видим менее резкое, но существенное снижение массы вещества после $T \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, что уже связано с испарением связующего – α -терпинеола, температура кипения которого $219\text{ }^{\circ}\text{C}$. По этим данным, был сделан вывод, что необходимо проводить отжиг поэтапно, нагревая до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с получасовой выдержкой и последующим плавным нагревом до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в час, далее медленное охлаждение до комнатной температуры.

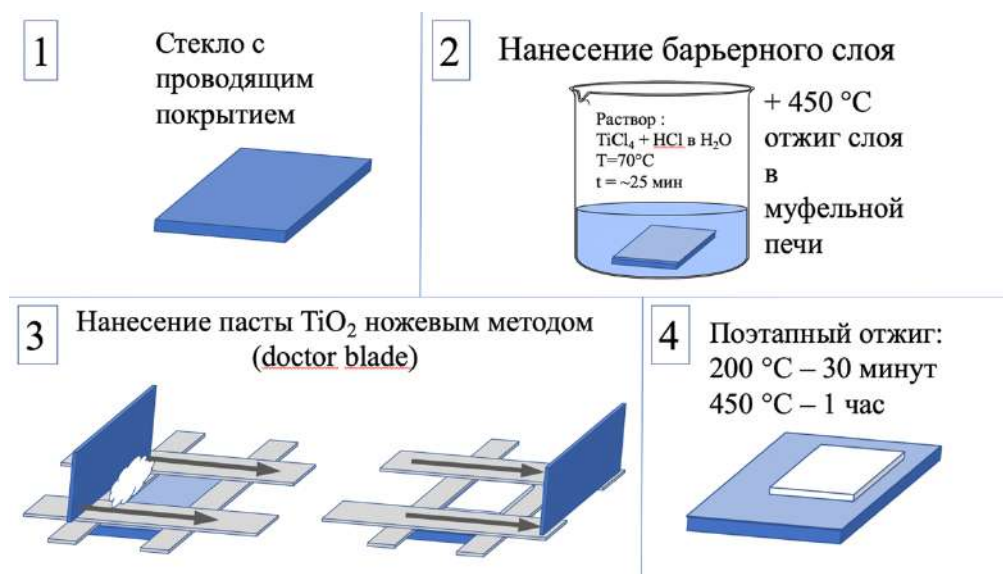


Рисунок 3.4. Схема процесса изготовления ФА для ССЭ.

Ход изготовления фотоанода представлен на рисунке 3.5:

На стекле с проводящим покрытием получают компактный слой TiO_2 из раствора. Компактный (или барьерный) слой применяется не во всех конструкциях фотоанода, он является промежуточным между проводящим слоем и полупроводниковым, также его можно наносить на уже сформированный мезопористый слой для т.н. «активации» поверхности.

Компактный слой TiO_2 получали путем гидролиза TiCl_4 . Для этого готовили водный раствор TiCl_4 концентрацией 40 мМ. Раствор получали медленным добавлением TiCl_4 к охлажденной деионизированной воде при интенсивном перемешивании в ледяной бане, что предотвращало неконтролируемый гидролиз и образование осадка. Процедуру проводили в вытяжном шкафу ввиду высокой реакционной способности TiCl_4 и выделения HCl . Фотоаноды погружали в приготовленный раствор и выдерживали при температуре 70 °С в течение 30 минут. В результате происходил контролируемый гидролиз TiCl_4 с образованием тонкого компактного слоя гидратированного диоксида титана на поверхности пленки. После осаждения подложки тщательно промывали деионизированной водой и этанолом для удаления остатков хлорид-ионов, затем сушили при температуре около 80 °С. Для кристаллизации и уплотнения пленки образцы подвергали термической обработке при 450 °С в течение 30 минут на воздухе. В процессе отжига происходили дегидратация и формирование кристаллической фазы анатаза.

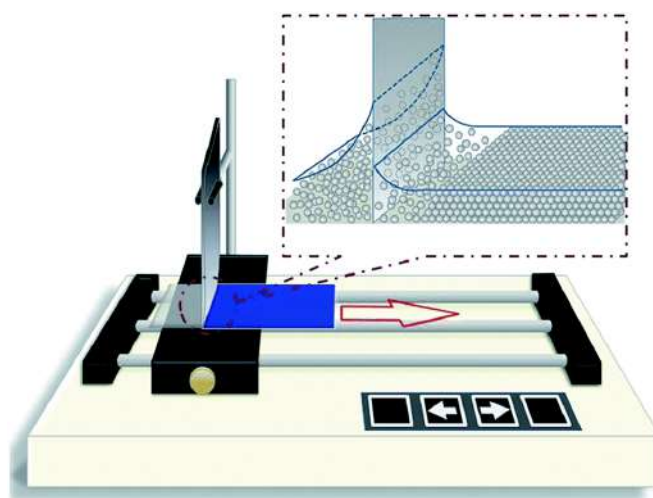


Рисунок 3.5. Метод нанесения функциональных слоев диоксида титана “doctor blade”.

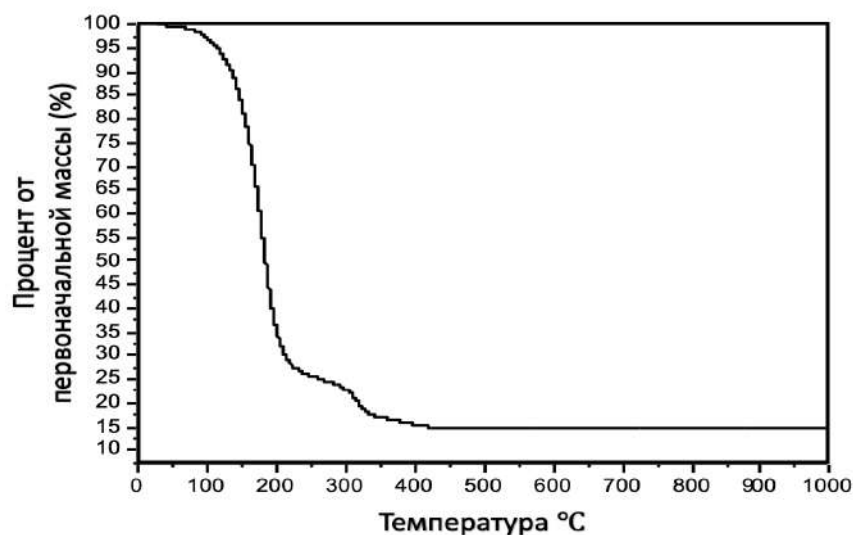


Рисунок 3.6. Данные термогравиметрии TiO₂.

В результате получается пористая толстая пленка толщиной 10-30 мкм, качество пленки и равномерность поверхности была оценена по снимкам СЭМ. (рисунок 3.7)

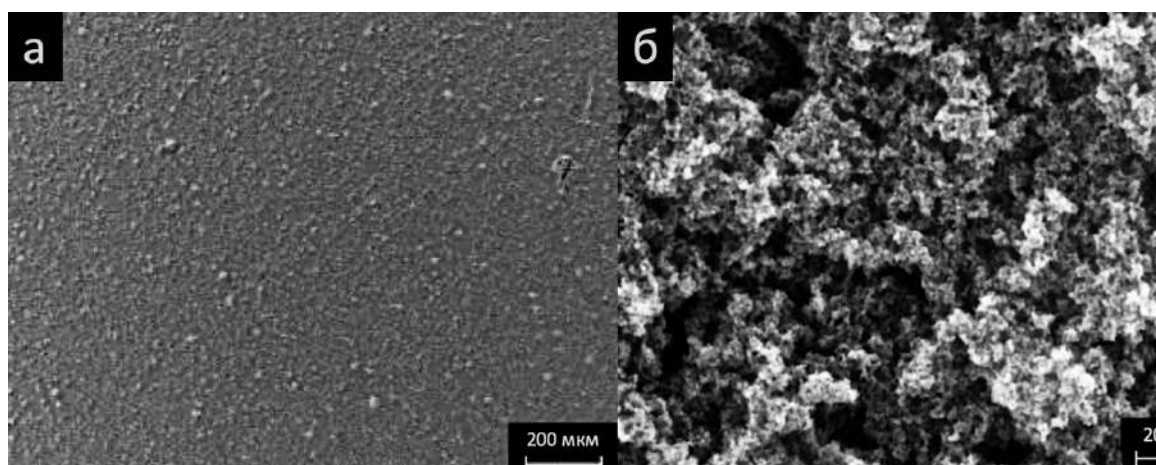


Рисунок 3.7. Микрофотографии поверхности рабочей области фотоанодов - пленки нанокристаллического диоксида титана (поверхность функционального полупроводникового слоя).

На микрофотографиях видно, что поверхность пленки однородная, без трещин и больших агломератов рисунок 3.7а – масштаб в мкм, также при приближении, рисунок 3.7б – масштаб в нм, видно, что поверхность пористая. Кристалличность и состав полученного слоя был подтвержден методом РФА (рисунок 3.8).

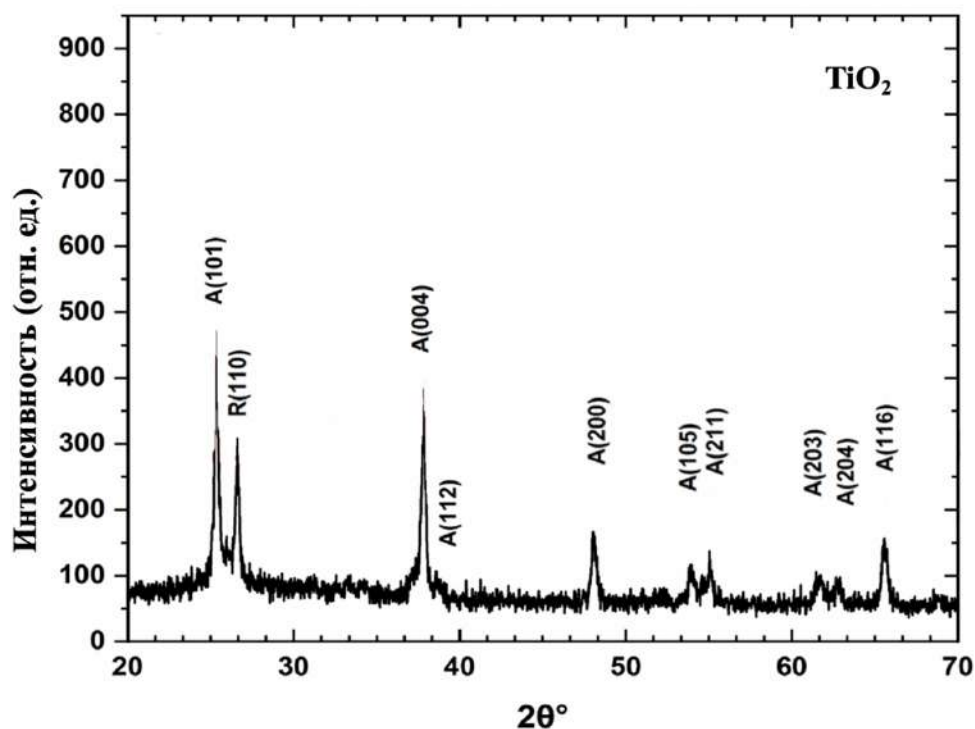


Рисунок 3.8. Дифрактограмма слоя диоксида титана.

Зарегистрированные дифракционные рефлексы могут быть однозначно отнесены к характеристическим максимумам анатазной фазы TiO_2 (JCPDS-ICDD: 21-1272). Дифракционные пики анатаза TiO_2 , наблюдаемые при значениях 2θ приблизительно 25,3; 37,8; 38,5; 48,0; 53,9; 55,1; 61,5; 62,8 и 65,6°, соответствуют кристаллографическим плоскостям (101), (004), (112), (200), (105), (211), (203), (204) и (116) соответственно. Пик в области около 26,5° соответствует рутильной фазе с ориентацией (110).

Слой диоксида титана обладает плохой способностью поглощать свет в видимой области, соответственно, использовать его в конструкции устройств ССЭ в чистом виде не эффективно. Исходя из этого, слой TiO_2 нужно модифицировать, например, сенсibilизировать (прокрасить) красителем, с целью увеличить светопоглощающие характеристики.

В работе процедура сенсibilизации происходила следующим образом: слои TiO_2 , предварительно сформированные на стекле с проводящем покрытием погружались в растворы красителей в CHCl_3 с $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л с выдержкой в течение $t = 24$ часа. Затем сенсibilизированные ФА извлекались из растворов красителей, с поверхности удалялись излишки вещества путем

промыывания ламинарным потоком изопропанола. Готовые фотоаноды сушили на воздухе при комнатной температуре.

3.1.2. Модифицированная методика сборки солнечного элемента

В рамках этой работы, наряду с исследованиями функциональных материалов в ФА для ССЭ, также рассмотрены изготовление и тестирование полностью собранных лабораторных прототипов ССЭ. Так как изучение характеристик ФА не дает полной картины о функционировании самих устройств, поскольку конструкция ССЭ включает в себя не только ФА, но и другие компоненты, способные оказывать влияние на итоговую эффективность устройств. С целью тщательного тестирования эффективности новых красителей и оценки работы устройств ССЭ, в ходе данного исследования была разработана и отработана методика сборки устройств ССЭ. Этот процесс позволил создать серию лабораторных образцов устройств, что обеспечило более полную и объективную оценку их работоспособности и эффективности. Таким образом, данная работа сочетает в себе исследовательский аспект, направленный на изучение функциональных материалов, с практическим аспектом, связанным с тестированием и анализом работы уже собранных лабораторных прототипов ССЭ. Это позволяет получить более глубокое понимание процессов, происходящих внутри солнечных элементов, и обеспечить основу для дальнейшего развития и улучшения устройств данного типа.

Сначала изготавливается ФА по методике, описанной выше (рисунок 3.5). Для последующей сборки солнечной ячейки использовались коммерчески доступные катоды с платиновыми катализаторами. Для соединения анода с катодом применялся полимер Syrlin, представленный в виде пленки в форме рамки. Анод размещался на нагретой металлической подложке, а пленка позиционировалась на проводящей стороне анода таким образом, чтобы мезопористый слой диоксида титана находился внутри рамки, при этом контакт сюрлина с мезопористым слоем не допускался. Катод из платины

устанавливался сверху анода с проводящей стороной вниз так, чтобы отверстие для ввода электролита в катоде находилось над мезопористым слоем TiO_2 . Таким образом, процесс сборки ячейки включал применение принципа "сэндвич-структуры". Иллюстрация собранной солнечной ячейки представлена на рисунке 3.9. Для окончательной сборки конструкция подвергалась термическому прессованию с использованием термопресса Carver при температуре $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение времени $t = 3$ минут.

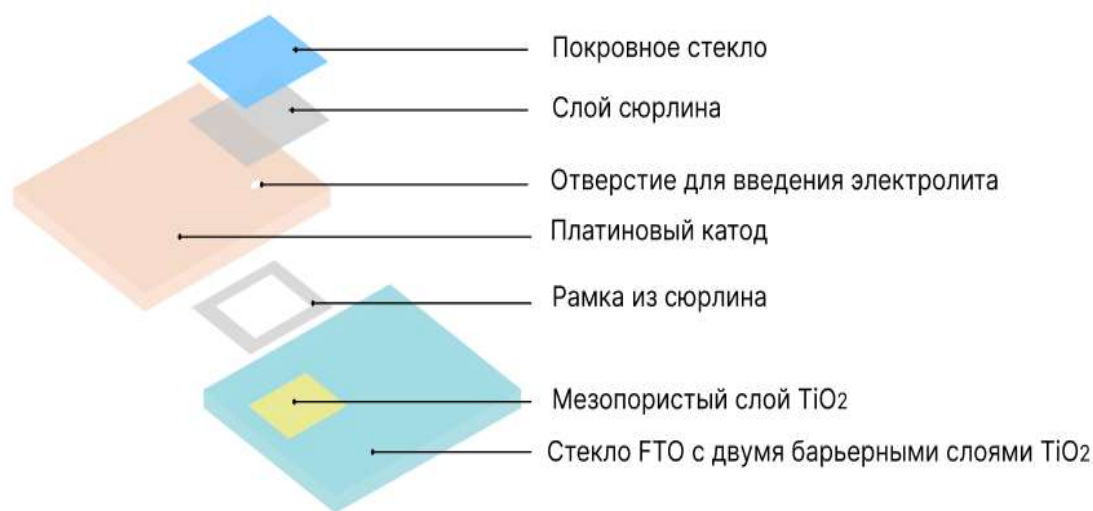


Рисунок 3.9. Схема ССЭ, собранного по типу "сэндвич-структуры".

После склейки анода и катода в пространство между ними вводили электролит на основе окислительно-восстановительной пары йодид/трийодид в растворе. Для герметизации отверстия использовали сюрлин и покровное стекло толщиной порядка 0,1 мм. Электролит, используемый в фотоэлектрохимических измерениях, был заменен на смесь 3-пропил-1-метилимидазолия йодида (0,6 М), йодида лития (0,1 М), йода (0,05 М) и 4-(трет-бутил)пиридин (0,5 М) в 3-метоксипропионитриле. Эта модификация была сделана, поскольку 3-метоксипропионитрил имеет более высокую температуру кипения, чем ацетонитрил. Таким образом, он может быть использован в реальных условиях работы ССЭ и не испаряться в отличие от электролита на основе ацетонитрила, при термопрессовании. Также, Комплексное соединение N719 на основе Ru(II) было использовано в качестве эталонного красителя.

Подводя итог, весь ход сборки можно суммировать в схему (Рисунок 3.10).

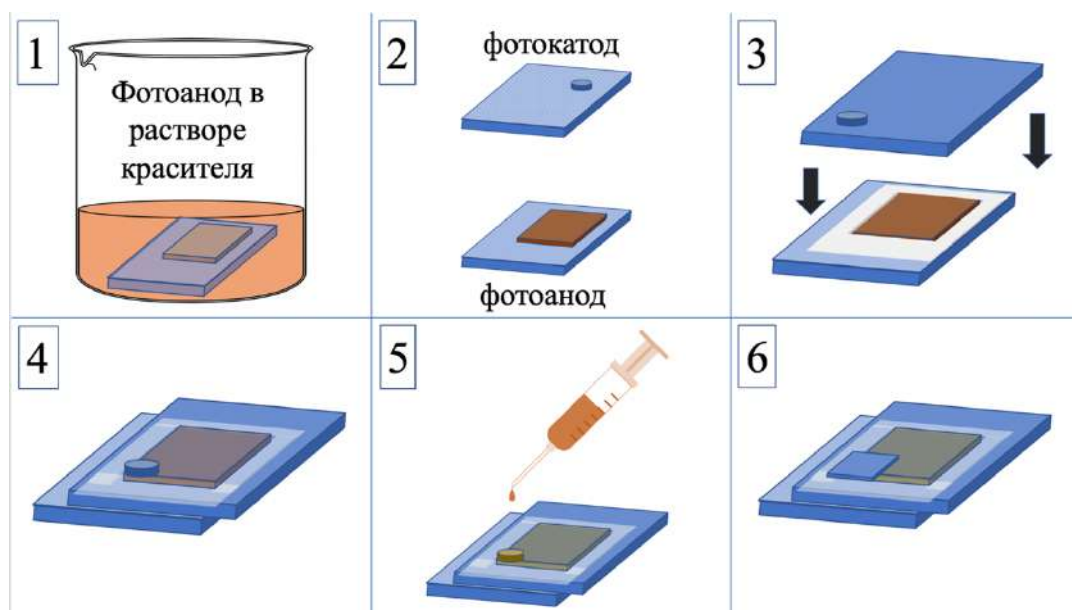


Рисунок 3. 10. Схема технического маршрута изготовления ССЭ.

1. Сенсбилизация ФА.
2. Сушка ФА и подготовка фотокатода с платиновым катализатором.
3. Сборка ФА и фотокатода с помощью полимера.
4. Термопрессование для склейки.
5. Заливка электролита.
6. Герметизация ячейки.

3.1.3. Конструктивные особенности и изготовление фотоанодов для гибких солнечных элементов.

Гибкие солнечные элементы представляют собой уникальный класс устройств, обладающих определенными конструктивными особенностями (легкость, гибкость, прочность), которые позволяют таким устройствам быть применимыми в современных технологиях, в частности, в портативной электронике. Одной из важнейших конструктивных особенностей гибких ССЭ является использование гибкой основы, такой как полимерные пленки или тонкие гибкие стекла. Это позволяет устройствам адаптироваться к различным

формам поверхностей и структурам, что делает их подходящими для интеграции в различные гибкие искривленные поверхности, такие как одежда, мебель, здания и т.д. Но при использовании таких гибких основ возникает существенное ограничение для получения кристаллического полупроводникового слоя на этих основах, температуры плавления полимеров варьируются в диапазоне 100-200 °С, что делает невозможным закристаллизовать непосредственно на подложке, например, диоксид титана до фазы анатаз (для этого необходимо достижение $T = 450$ °С).

Для обхода ограничения, связанного с температурными требованиями при использовании гибких основ для создания кристаллического полупроводникового слоя, можно применять различные подходы, например, использовать низкотемпературный синтез, подбирать аморфные материалы, альтернативные способы кристаллизации материалов. В работе рассмотрен метод, при котором заранее закристаллизованный материал формируется на полимерной основе. Были приготовлены порошки оксидов в дисперсном состоянии составов оксидов TiO_2 , ZnO . Исходные вещества брали из расчета для получения 2,5 г порошка каждого оксида. Для каждого соединения рассмотрены два варианта получения кристаллизованного вещества.

Для синтеза диоксида титана, в 10,6 мл тетрабутоксититана постепенно добавлялось H_2O (30 капель) при непрерывном перемешивании до получения белой суспензии $TiO_2 \cdot nH_2O$. Во второй суспензии к аналогичному объему тетрабутоксититана (ТБТ) добавляли 96 масс. % этилового спирта (120 капель). Полученные суспензии выдерживались в течение одного дня при комнатной температуре, после чего осушались при 60 °С до полного удаления воды. Отжиг проводился при температуре 600 °С в течение 1 часа для образцов, обозначенных как " $TiO_2(H_2O)$ ", и в течение 4 часов для образцов, обозначенных как " $TiO_2(C_2H_5OH)$ ".

Порошки оксида цинка, обозначенные как " ZnO салицилат", были получены путем термической обработки салицилата цинка ($ZnSal_2 \cdot 2H_2O$) при $T = 600$ °С в течение $t = 1$ час. Порошки оксида цинка, обозначенные как " ZnO

из ПОР", были получены из этанольного пленкообразующего раствора, содержащего нитрат цинка и салициловую кислоту. Раствор выдерживали в течение суток при комнатной температуре, после чего проводили высушивание при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного удаления растворителя. Затем производился отжиг при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 6$ часов.

Для формирования слоев на подложке был приготовлен клей, так как адгезия порошка с поверхностью полимера, покрытого проводящим слоем, была очень низкая. Клей был приготовлен на основе суспензий оксидов титана и цинка. 45 мл суспензии доводилось до $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ на плитке при постоянном перемешивании. Далее к суспензии добавлялось 20 г желатина, после полного растворения желатина добавляем 15мл уксусной кислоты и 5 мл глицерина.

Для приготовления суспензии было растворено необходимое количество оксида в 50 мл воды, после чего смесь перемешивалась на магнитной мешалке при температуре $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 4$ часов.

Нанесение функциональных слоев на гибкие полимерные подложки происходило следующим образом: на активную область, ограниченную маской, наносился клей, на который насыпали мелкодисперсный порошок (TiO_2 , ZnO), предварительно просеянный через сито диаметром 0,63мм и формировали слой методом прессования. Все слои высыхали при комнатной температуре на воздухе. После высыхания излишки порошка с поверхности удаляли и убирали маску.

Функциональные слои были нанесены на разные полимерные подложки, PETITO Solaronix и полиимид с напыленным на него ITO, от типа подложки качество нанесения не зависело.

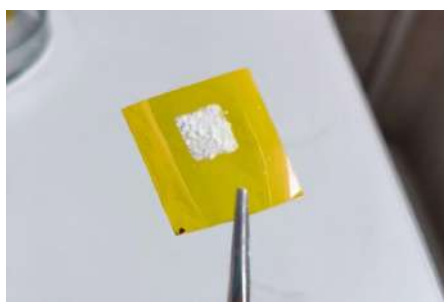


Рисунок 3.11. Общий вид гибкого фотоанода.

Контроль составов и кристалличности всех составов в пленках осуществлялся по данным РФА (рисунки 3.12, 3.13).

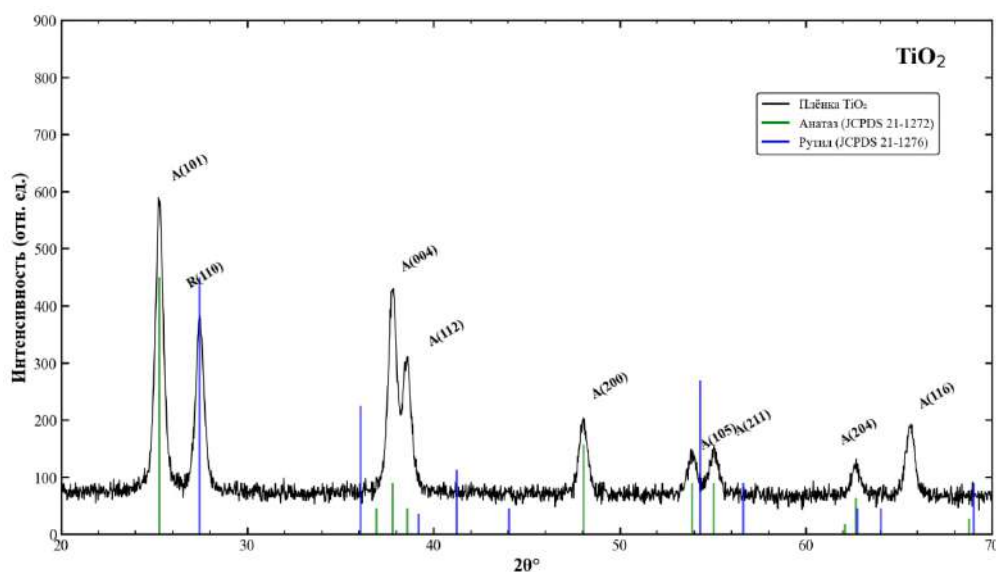


Рисунок 3.12. РФА пленки диоксида титана, сформированной методом прессования на гибкой проводящей подложке.

Для расшифровки дифрактограмм использовались карточки JCPDS-ICDD: 21-1272 (анатаз TiO₂) и 21-1276 (рутил TiO₂). Зарегистрированные дифракционные рефлексы плёнки TiO₂ соответствуют характеристическим максимумам анатазной и рутильной фаз диоксида титана. Для анатазной фазы наблюдаются максимумы при значениях $2\theta \approx 25,3^\circ; 37,8^\circ; 38,6^\circ; 48,1^\circ; 53,9^\circ; 55,1^\circ; 62,7^\circ$ и $65,6^\circ$, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (101), (004), (112), (200), (105), (211), (204) и (116) соответственно. Наиболее интенсивный рефлекс при $2\theta \approx 25,3^\circ$ соответствует плоскости (101) и является характерным признаком анатазной модификации. Рутильная фаза представлена рефлексом при $2\theta \approx 27,4^\circ$, который соответствует плоскости (110) и является основным рефлексом данной структуры.

Таким образом, в исследуемой плёнке наблюдается смешанный фазовый состав с преобладанием анатазной модификации TiO₂.

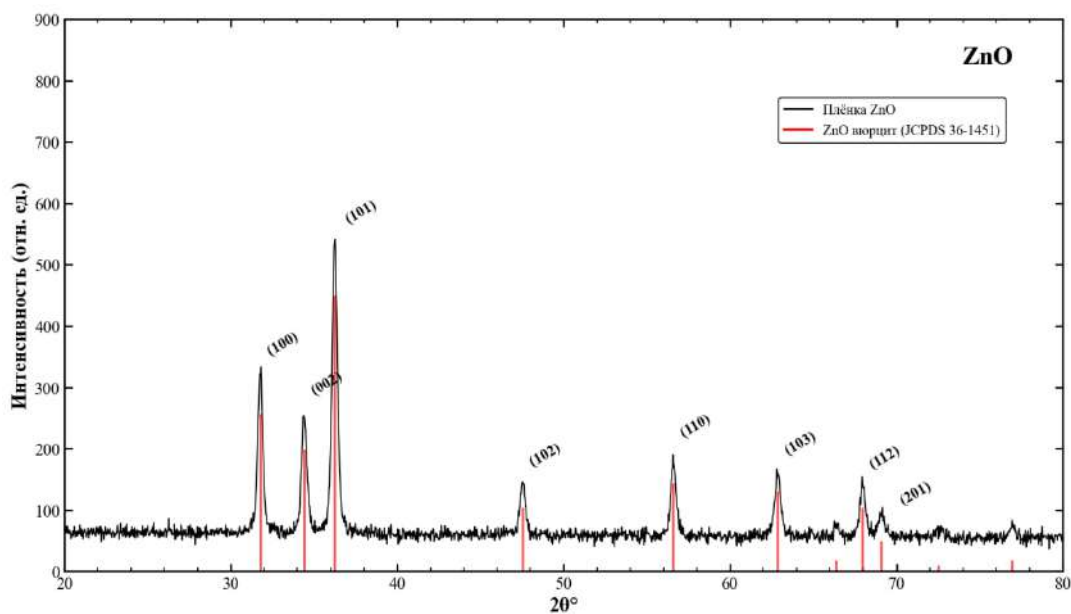


Рисунок 3.13. РФА пленки оксида цинка, сформированной методом прессования на гибкой проводящей подложке.

Зарегистрированные дифракционные пики полностью соответствуют характеристическим максимумам вюрцитной фазы ZnO (согласно JCPDS-ICDD 36-1451). Наблюдаемые рефлексy при значениях $2\theta \approx 31,8^\circ$; $34,4^\circ$; $36,3^\circ$; $47,5^\circ$; $56,6^\circ$; $62,9^\circ$; $66,4^\circ$; $68,0^\circ$; $69,1^\circ$; $72,6^\circ$ и $77,0^\circ$ соответствуют плоскостям (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) и (202) соответственно. Наиболее интенсивный пик при $2\theta \approx 36,3^\circ$ соответствует плоскости (101), что является характерным для вюрцитной структуры ZnO. Посторонние фазы в дифрактограмме не обнаружены, что свидетельствует об однофазности синтезированного материала.

Благодаря методу низкотемпературного прессования, удалось получить закристаллизованные слои оксидов цинка и титана на гибкой проводящей подложке.

3.2. Модифицирование функциональных слоев фотоанода

В разделе рассматриваются подходы к модификации полупроводникового слоя фотоанода, направленные на улучшение характеристик ССЭ. Известно, что эффективность ССЭ во многом ограничивается наличием дефектов в структуре полупроводникового материала и протеканием паразитных процессов, приводящих к рекомбинации

носителей заряда. Поэтому одним из перспективных направлений повышения эффективности таких устройств является целенаправленная модификация функционального слоя фотоанода, позволяющая изменить его морфологические и электронные свойства. В рамках данной работы рассмотрены два подхода к модифицированию наноструктурированного слоя TiO_2 : внедрение наночастиц кремния в мезопористую матрицу полупроводника, а также формирование композитных слоев на основе мезопористого нанокристаллического диоксида титана и нанонитей того же состава. Оба подхода направлены на снижение влияния дефектных состояний и подавление паразитных процессов, что потенциально может способствовать повышению эффективности фотопреобразования в сенсibilизированных солнечных элементах.

3.2.1. Модифицирование фотоанодов TiO_2 наночастицами кремния

Во многих случаях частицы кремния добавляются для повышения проводимости материала. Например, некоторые исследования предполагают добавление частиц кремния в гелеобразный электролит с целью увеличения подвижности зарядов. [113].

Ранее исследователями были получены теоретические и экспериментальные результаты, которые указывают на то, что добавление субмикронных частиц к функциональному слою диоксида титана повышает эффективность солнечного элемента. Например, A.Usami, используя моделирование методом Монте-Карло, [114] показал, что увеличение длины пути поглощения фотонов в нанокристаллических пленках и их оптическое удержание вследствие полного отражения от поверхностей значительно улучшают поглощение света в сенсibilизированных пленках; при этом, вклад оптического удержания в улучшение эффективности больше, чем увеличение длины пути поглощения.

В оригинальном фотоаноде используется слой НЧ размером около 20 нм, в этой конфигурации непоглощенный свет, пройдя один раз через слой

функционального сенсibilизированного полупроводникового материала, теряется, что влияет на эффективность работы устройства (КПД). Предложенное решение в работе [115] заключалось в добавлении слоя, состоящего как из крупных частиц (200-400 нм), который вызывает рассеяние света внутри фотоанода и увеличивает вероятность поглощения фотонов. Такой подход был назван «haze concept» или «эффект дымки» [63]. Было установлено, что КПД ССЭ увеличивается с увеличением «дымчатости» электрода. Недостатком этого метода является то, что крупные частицы, которые обеспечивают рассеяние света в видимом диапазоне, вносят вклад в снижение удельной поверхности полупроводникового слоя, что влияет на степень заполнения его красителем.

Включение наночастиц Si на поверхность TiO₂ может быть достигнуто различными методами, включая золь-гель, гидротермальный метод и метод химического осаждения из паровой фазы.

В этом разделе в качестве модификации рассмотрено включение наночастиц кремния в мезопористый слой TiO₂. Были использованы НЧ двух типов, полученных разными способами при помощи абляции или дефрагментации импульсным лазером исходного кремния, полученные в МГУ.

Первый способ основан на методе абляции мишеней из мезопористого кремния при облучении лазером с пикосекундной длительностью импульса, которые были изготовлены мезопористого кремния с помощью электрохимического травления. В качестве исходных пластин был использован легированный Si p⁺-типа с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 10–20 мОм·см. Для травления использовался раствор 47.5% плавиковой кислоты (HF) с этанолом (C₂H₅OH) в соотношении 1:1. Перед травлением подложки монокристаллического кремния помещались на несколько секунд в чистую плавиковую кислоту для удаления естественного оксида с поверхности. Величина плотности тока при травлении составляла 20 мА/см², время травления составило 40 минут. Для

изготовления взвеси кремниевых наночастиц производилось облучение изготовленной мишени в ячейке с дистиллированной водой. Для облучения использовались пикосекундные лазерные импульсы (Nd:YAG лазер EKSPLA PL 2143A, $\lambda=1064$ нм, $\tau=34$ пс., частота следования импульсов $f=10$ Гц, энергия импульса $E=10$ мДж). Облучение производилось в течение 20 минут. Толщина слоя воды над мишенью составляла ~ 2 мм, вода в ячейке перемешивалась с помощью магнитной мешалки для достижения однородности взвеси. Образцы данного типа были промаркированы как «mezo».

Второй способ был направлен на изготовление Si-НЧ субмикронного размера методом фрагментации наносекундными лазерными импульсами микропорошка кремния. Для этого использовался микропорошок предварительно механически размолотого кремния с размером частиц ~ 5 мкм. Микропорошок помещался в стеклянную цилиндрическую емкость объемом 3 мл в концентрации 5 мг/мл, после чего емкость облучалась лазерными импульсами в течение 7 мин. Применялся наносекундный лазер Solar LQ-629, $\lambda=1064$ нм, $\tau = 12$ нс, $f = 100$ Гц, $E = 200$ мДж. С помощью диэлектрических зеркал лазерное излучение заводилось по нормали на дно емкости без фокусировки (рисунок 3.9); диаметр падающего на дно емкости лазерного пятна составлял 5 мм. Для охлаждения в процессе облучения емкость с взвесью находилась в колбе с водой (см рисунок 3.14). Далее емкость с облученной взвесью отстаивалась в течение ~ 30 минут для того, чтобы крупные нефрагментированные частицы осели на дно; оставшаяся взвесь субмикронных частиц переливалась в другую емкость. Образцы данного типа были промаркированы как «micro».

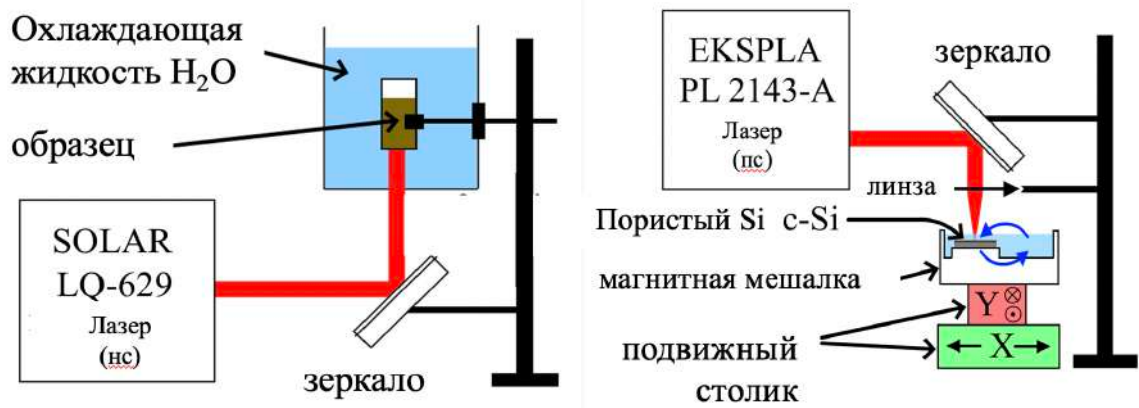


Рисунок 3.14. Схема установки для получения субмикронных кремниевых частиц.

Размеры кремниевых наночастиц определялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого капли суспензий Si-NC наносились на кремниевые подложки и испарялись. Изображения ансамблей наночастиц затем регистрировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40. СЭМ-изображения обрабатывались с использованием программного обеспечения JMicroVision. Были измерены диаметры наночастиц и построены гистограммы распределений размеров образованных Si-NC. Объем выборки для построения гистограмм составил 250 частиц для образца mezo и 410 частиц для образца micro. Результаты представлены на рисунке 3.15 (а,б).

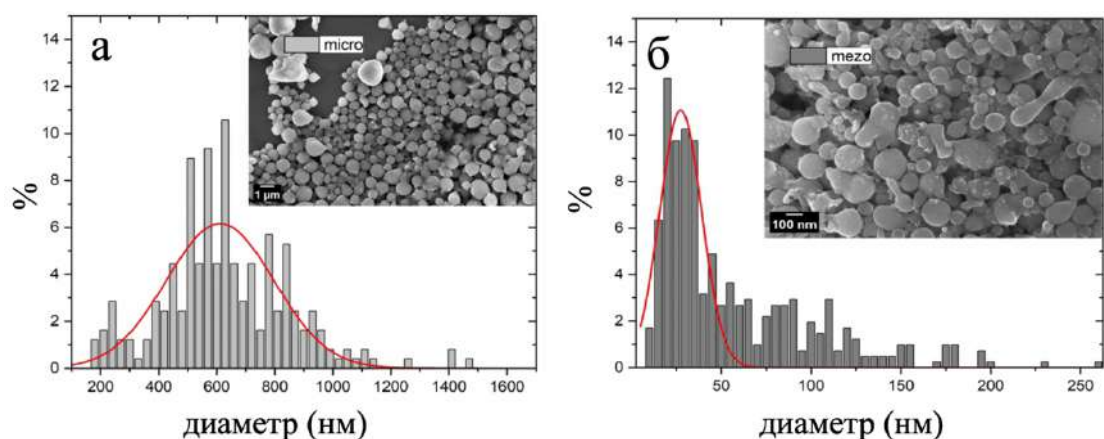


Рисунок 3.15. Гистограммы распределения по размерам радиусов (а) - Si-НЧ (micro); (б) - Si-НЧ (mezo).

НЧ были нанесены на готовые фотоаноды капельным методом с последующей сушкой при 300 с выдержкой 1ч.

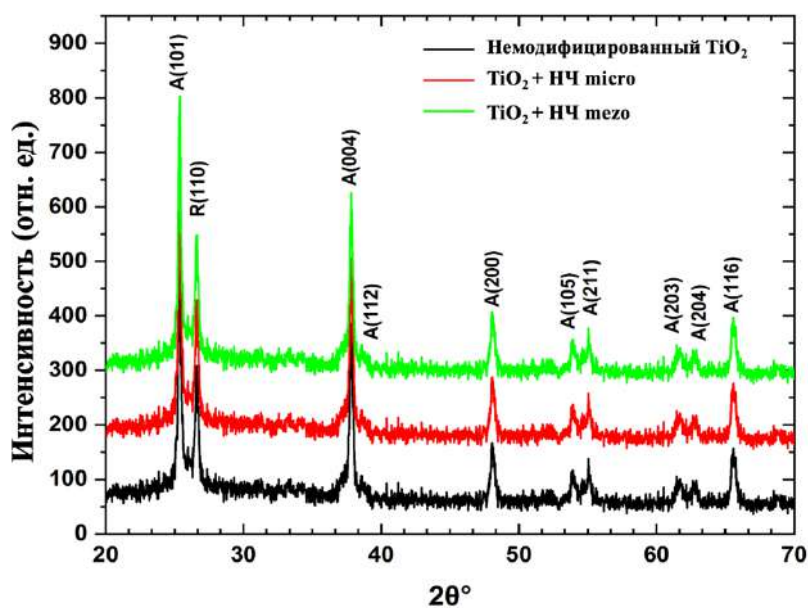


Рисунок 3.16. РФА чистого слоя диоксида титана, и слоя, модифицированного наночастицами.

Полученные рефлексы, также, как в случае на рис. 3.8. относятся к характеристическим максимумам анатазной фазы TiO_2 (JCPDS-ICDD: 21-1272). Дифракционные пики анатаза TiO_2 , наблюдаемые при значениях 2θ приблизительно 25,3; 37,8; 38,5; 48,0; 53,9; 55,1; 61,5; 62,8 и 65,6°, соответствуют кристаллографическим плоскостям (101), (004), (112), (200), (105), (211), (203), (204) и (116) соответственно. Пик в области около 26,5° соответствует рутильной фазе с ориентацией (110). На основании данных рентгенофазового анализа после модификации установлено, что дифрактограммы сохраняют аналогичный вид, при этом рефлексы, относящиеся к введённым частицам, не обнаруживаются.

3.2.2. Модификация полупроводникового слоя TiO_2 нанонитями

Нанонити TiO_2 были синтезированы гидротермальным методом. В тefлоновую вставку объёмом 100 мл помещался 50 мл 10 М раствор NaOH и 0,6 г порошка TiO_2 (P25, Evonik). Полученная суспензия перемешивалась на магнитной мешалке в течение 30 мин, после чего переносилась в автоклав и выдерживалась при температуре 250 °С в течение 9 ч. По завершении синтеза автоклав охлаждался до комнатной температуры. Осадок промывался в

подогретом до 60 °С растворе HCl, после чего был многократно отфильтрован деионизированной водой до достижения нейтрального pH. Сушка проводилась при 100 °С на воздухе [116].

Для получения кристаллической фазы был осуществлен термический отжиг при 700 °С в течение 4 ч. Закристаллизованные нанонити вводились в пасту диоксида титана в количестве 1 мас. %, после чего была сформирована толстая плёнка методом «доктор блейд» с последующим отжигом при 450 °С. Аморфные нанонити (без предварительного отжига) добавлялись в пасту TiO₂ (0,5, 1, 5 и 10 % масс) и использовались для получения функционального слоя.

Выводы к главе 3.

В этой главе подробно описаны методы изготовления ССЭ и отдельных компонентов, необходимых для их создания.

Приведен полный технический маршрут изготовления устройств. Подробно описаны получение материалов разных модификаций (микрочастицы, наночастицы, нанонити) для использования их в качестве функциональных слоев для ССЭ, как твердых, так и гибких. Получение материалов различных составов, представлено с использованием современных методов синтеза и обработки, что позволяет добиться нужных свойств и структурных особенностей этих материалов.

Осуществлено модифицирование полупроводникового слоя наночастицами кремния. Описан синтез нанонитей диоксида титана и способ получения слоя, сочетающего в себе нанонити и мезопористый слой TiO₂. Таким образом, описание практической работы, представленное в третьей главе, подробно раскрывает процессы изготовления и модификации компонентов для сенсibilизированных красителем солнечных элементов, что является важным шагом в разработке новых эффективных и устойчивых устройств для использования солнечной энергии.

Глава 4. Результаты и их обсуждение

В этой главе будут рассмотрены результаты исследований полученных функциональных материалов для ССЭ, эффективность ФА для ССЭ и эффективность фотопреобразования самих устройств.

4.1. Молекулярная структура и функциональные свойства органических красителей, использовавшихся в качестве сенсбилизаторов.

Спектр используемых красителей весьма широк, начиная от соединений природного происхождения и заканчивая комплексными соединениями различных металлов, как правило, имеющих большие атомные номера [96, 117]. Наиболее эффективными красителями являются комплексы Ru(II) демонстрирующие эффективность 11.9% для отдельных ячеек и 10.4% для минимодулей [118]. Основными недостатками металлосодержащих красителей являются сложный синтез, дорогие реактивы, и высокая цена конечного продукта. Существенный прогресс достигнут в разработке безметалльных (органических) красителей, преимуществом которых является относительно простой синтез, более доступные исходные реактивы что делает их более привлекательными с экономической точки зрения, хотя они и уступают рутениевым красителям по эффективности. Среди плюсов использования органических красителей в устройствах ССЭ также можно отметить возможность получать разные цвета, и, варьируя компоненты молекулы, влиять на эффективность преобразования света в материале.

Более того, важно подобрать подходящее сочетание «пористый материал + краситель», что является отдельной задачей. Для этого был синтезирован и исследован ряд красителей. В работе были использованы органические красители, синтезированные впервые в институте органического синтеза ИОС УрО РАН, Екатеринбург, Россия.

Все полученные красители имеют структуру push-pull (донор- π -акцептор (рисунок 4.1)), включающую тиено[3,2-*b*]индольную кольцевую систему,

несущую различные алифатические заместители у атома азота, в качестве электронодонорной части, одиночную тиофеновую единицу в качестве π -линкера, и 2-цианоакриловую кислоту (IS 1-5) или 5-(метилен)барбитуровую кислоту (IS 6-10) в качестве акцепторной (якорной) группы. Серия красителей IS 1-10, схематично представлена на рисунке 4.2, для всех этих красителей далее была исследована их эффективность в качестве сенсбилизаторов в ССЭ.

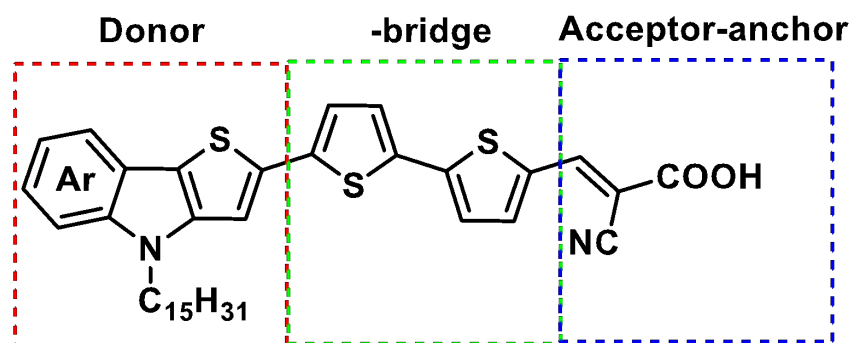


Рисунок 4.1. Схема структуры push-pull (донор- π -акцептор), на примере красителя IS4.

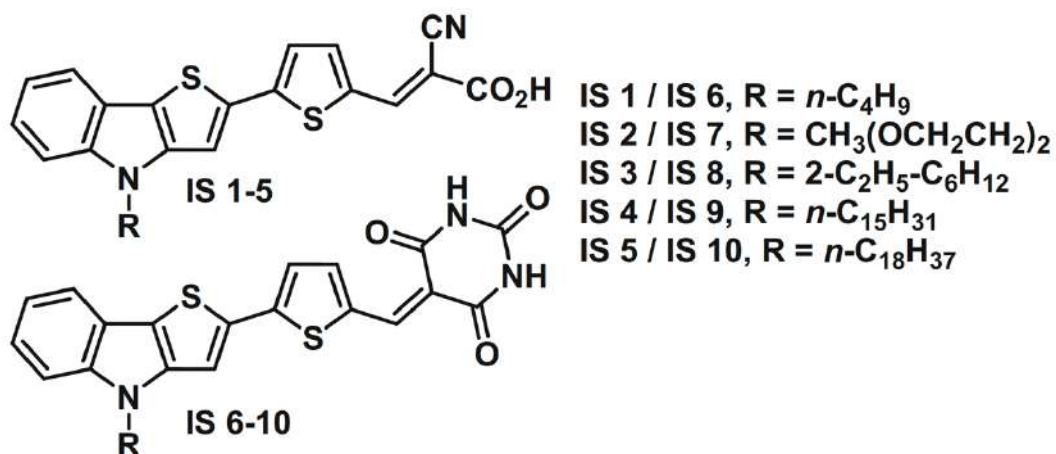


Рисунок 4.2. Показаны структурные формулы серии безметалльных красителей IS 1-10 на основе тиено[2,3-*b*]-индола, на схеме отражены их отличия между собой (длина цепочек – внутри серии) и различные якорные группы. 2-цианоакриловая кислота для IS 1-5 и 5-(метилен)барбитуровая кислота для IS 6-10.

Краситель для ССЭ должен соответствовать ряду требований. Хорошо поглощать свет (в идеале, если диапазон спектра поглощения красителя совпадает со спектральным диапазоном солнечного излучения), рисунок 4.3.

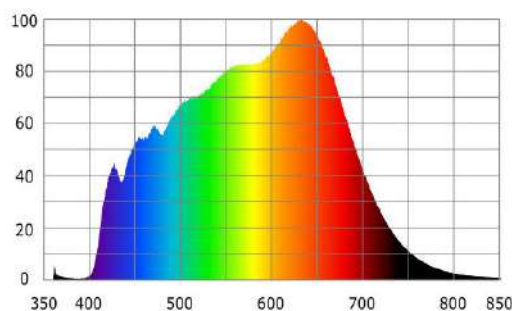


Рисунок 4.3. Спектр интенсивности излучения солнечного света в видимом диапазоне.

Красители должны иметь достаточно высокий коэффициент молярной экстинкции. Энергия возбужденного состояния красителя должна быть больше, чем дно зоны проводимости полупроводникового функционального слоя, для того чтобы фотовозбужденные электроны могли инжектироваться в полупроводник. А сам окислительно-восстановительный процесс в молекуле красителя должен быть неоднократно воспроизводимым, для обеспечения стабильной и длительной работы устройства. И, наконец, важна хорошая совместимость (химическая и физическая) слоя красителя с полупроводниковым слоем для обеспечения высокого уровня сорбции и/или степени заполнения функционального слоя, фил-фактора (ФФ).

4.1.1. Результаты исследования свойств органических красителей (оптическое поглощение и расчет молярного коэффициента экстинкции).

Для предварительной проверки возможности использования данных красителей в ССЭ были исследованы их оптические характеристики. Были приготовлены растворы красителей в CHCl_3 с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Из данных спектров, представленных на рисунке 4.4 видно, что максимумы поглощения красителей IS 6–10 (b) смещены в красную сторону по сравнению с максимумами поглощения красителей IS 1–5 (a).

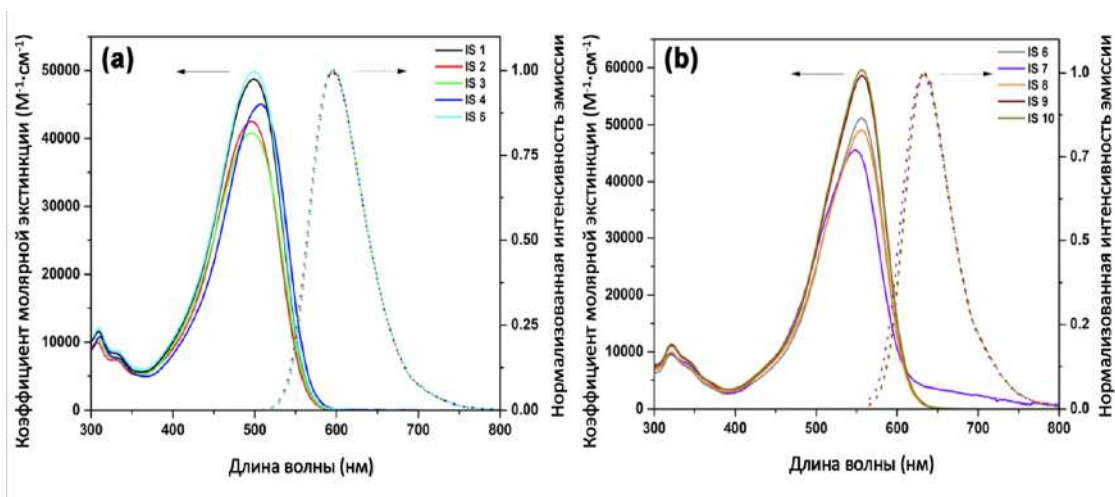


Рисунок 4.4. Нормированные эмиссионные спектры и значения молярного коэффициента экстинкции красителей IS 1–10 в CHCl_3 .

Также видно, что максимальная интенсивность поглощения этих красителей IS1–10 в видимой области при 400–610 нм. Красные же смещения максимума поглощения и флуоресценции для 5-(метилен)барбитуровых красителей IS6–10 составляют примерно 56 нм по сравнению с 2-цианоакриловым красителем IS1–5 соответственно. Таким образом, можно предположить, что электроноакцепторная способность звена 5-(метилен)барбитуровой кислоты сильнее, чем у 2-цианоакриловой кислоты. Так как характер спектра поглощения связан с внутримолекулярным переносом заряда (донор- π -акцептор) с донорной части к акцепторной. И максимумы спектров в случае красителей IS6–10, благодаря своему смещению в более длинноволновую область, находятся ближе к максимуму излучения солнечного света (рисунок 4.3). Результаты оптических исследований показаны в таблице 2.

4.1.2. Анализ спектров поглощения и эмиссии и определение энергии электронных переходов

Энергия перехода (оптическая ширина запрещенной зоны) была определена из пересечения спектра поглощения и нормированного спектра излучения красителей в растворе CHCl_3 (рисунок 4.4).

Таблица 1. Данные оптических исследования красителей IS1-10 в растворе $CHCl_3$.

Краситель	Максимум спектра поглощения (нм)	Коэффициент молярной экстинкции ($M^{-1}cm^{-1}$)	Максимум спектра испускания (нм)	Энергия перехода, E_{0-0} (эВ)
IS1	499	49,000	594	2.25
IS2	496	42,700	597	2.27
IS3	496	40,200	597	2.26
IS4	506	45,000	596	2.25
IS5	499	49,700	597	2.25
IS6	556	51,100	633	2.07
IS7	552	45,100	634	2.11
IS8	556	48,100	633	2.07
IS9	556	58,900	634	2.08
IS10	556	59,600	634	2.06

4.2. Результаты исследований свойств фотоанодов и готовых устройств фотопреобразователей.

Исследуя свойства и эффективность ФА, мы можем делать выводы о работе красителей как функционального материала для ССЭ, так как при исследовании в фотоанодах, мы исключаем влияние других компонентов и конструктивных особенностей самой ячейки. В этом разделе будут рассмотрены диэлектрические свойства фотоанодов и то, какой вклад вносит тот или иной краситель в диэлектрические свойства системы, как эффективность фотопреобразования зависит от структуры красителя, рассмотрена модификация полупроводникового функционального слоя НЧ кремния, модификация ФА путем замены функционального

полупроводникового слоя TiO_2 на столбики ZnO и оценка качества созданных гибких ФА на основе TiO_2 , ZnO .

4.2.1. Диэлектрические характеристики.

Большинство работ по изучению диэлектрических свойств диоксида титана в его разных модификациях (рутил, бруксит, анатаз) относятся к объектам в виде порошков или прессованных проб [119]. При этом на диэлектрические свойства влияют микроструктурные особенности, такие как размер зерна, пористость, вторичные фазы, примеси и дефекты структуры (например, точечные дефекты и трещины). Что касается исследований для ячейки ССЭ, где материал TiO_2 используется в виде пленки в качестве функционального слоя фотоанода, имеет смысл проводить диэлектрические исследования непосредственно на фотоанодах. Также, открытым остается вопрос, как краситель, являющийся органическим материалом, которым сенсibiliзируют диоксид титана для использования в ССЭ, влияет на диэлектрические свойства материала.

В работе исследовались образцы, представляющие собой ФА для ССЭ. ФА имеет многослойную структуру, на стеклянную подложку с проводящим покрытием, нанесен полупроводниковый мезопористый слой оксида металла, который может быть сенсibiliзирован различными красителями.

Для исследований использовалась паста Ti-Nanoxide T/SP, размер частиц 15-20 нм (Solaronix), стекла с тонким слоем оксида олова, легированного фтором FTO (Solaronix). Для получения образцов пленок диоксида титана на стекле, с проводящим покрытием, применялась техника нанесения пасты «doctor blade». Использовался ступенчатый нагрев и выдержка при 450 °С, что обеспечило постепенное удаление растворителя как с поверхности слоя, так и из его объема, что позволило избежать возникновения напряжений и растрескивания.

Для сенсibiliзации слоя диоксида титана был изготовлен раствор красителя с $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, после чего в этот раствор помещалось стекло с

предварительно сформированной на нем пленкой с выдержкой в течение $t = 24$ ч. Затем фотоанод доставали из раствора и сушили при комнатной температуре на воздухе. Для исследования были взяты органические D-п-А красители IS5 и IS 10, так как эти красители имеют основное отличие в своей структуре – разные фрагменты якорных групп, 2-цианоакриловую кислоту и 5-(метилден)барбитуровую, соответственно. Ранее был сделан вывод о том, что закрепление красителя на функциональном полупроводниковом материале влияет на характеристики композита, то для наблюдения, предположительно, разных эффектов в диэлектрических исследованиях были выбраны красители с отличающимися фрагментами якорных групп. В результате измерений диэлектрических свойств в образцах были получены данные в широком диапазоне температур и частот, также, частотная и температурная зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости σ в интервале температур от -50 до 150 °C и частот $10^{-1} - 10^6$ Гц. Диэлектрическая проницаемость описывает взаимодействие материала с электрическим полем и является комплексной величиной:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + \varepsilon'' \quad (2)$$

где ε' и ε'' реальная часть и мнимая, соответственно. Величина ε' показывает, какое количество энергии внешнего электрического поля сохранено в материале. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ε'' называется коэффициентом потерь и показывает уровень рассеяния или потерь внешнего электрического поля в материале. А тангенс диэлектрических потерь $\tan(\delta)$ определялся согласно соотношению:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

На рисунках 4.5, 4.6, 4.7 представлены температурно-частотные зависимости (3D) диэлектрической проницаемости ε' , измеренные для чистого материала TiO_2 . В диапазоне от 10^{-2} до 10^4 Гц.

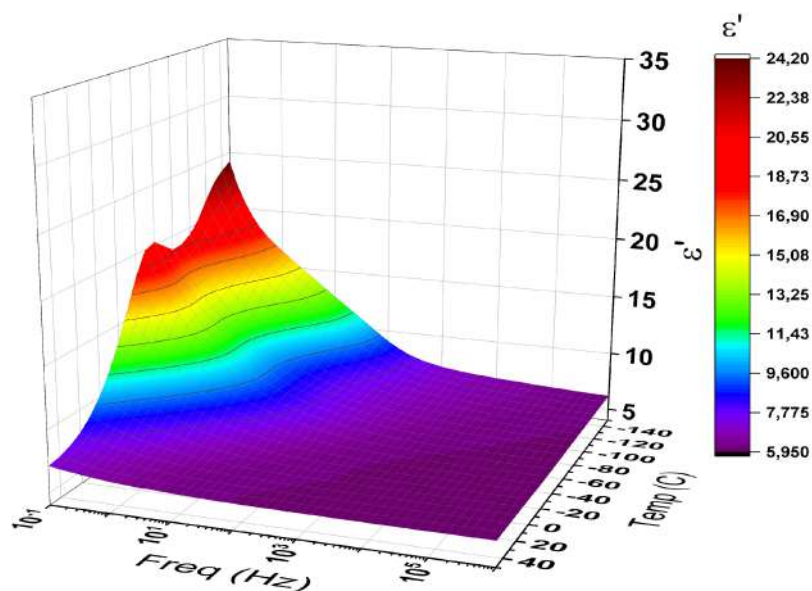


Рис. 4.5 Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные для несенсибилизированного TiO_2 .

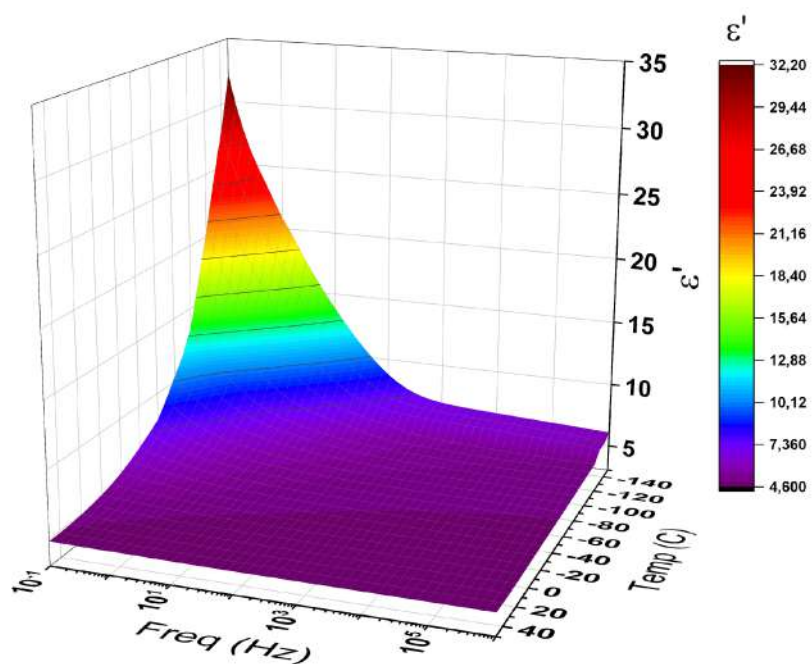


Рис. 4.6 Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные для TiO_2 , сенсибилизированного красителем IS5.

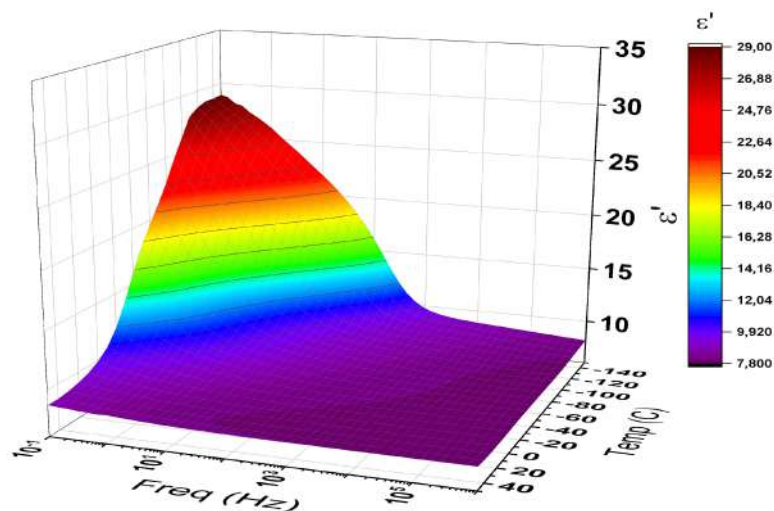


Рис. 4.7 Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные для TiO_2 , сенсibilизированного красителем IS10.

На графиках видно, что с ростом частоты (примерно до 10^3 Гц) диэлектрическая проницаемость уменьшается. Этот эффект был рассмотрен в статье [120] для подобных материалов – оксидов металлов. Уменьшение диэлектрической проницаемости с увеличением частоты наблюдается здесь из-за диэлектрической релаксации, поскольку скорости вращения диполя на высокой частоте недостаточно, чтобы соответствовать смещению приложенного переменного смещения. Это может быть связано с тем, что в данном материале электрический отклик является сложным и состоит, в основном, из вкладов поляризации от различных молекулярных уровней, а также поляризации пространственного заряда. Также следует отметить тот факт, что исследуемый материал пористый и фактически исследования проводятся для системы, состоящий из смеси полупроводника и воздуха.

Значения ϵ' системы диоксид-титана-краситель (рисунки 4.6, 4.7) отличается от чистого слоя TiO_2 (рисунок 4.5) на всех частотах из-за диполь-дипольного взаимодействия при добавлении наполнителей в виде органических красителей. Это также показывает, что диэлектрические свойства таких композитов можно регулировать, варьируя тип и концентрацию наполнителя. [121]. Комбинированный эффект собственной

дипольной поляризации и поляризации Максвелла-Вагнера-Силларса (МВС), происходящей на внутренних поверхностях раздела поляризации, объясняет это отличие [122].

Также видно, что после сенсбилизации поляризация в материале быстрее убывает с ростом частоты, что может свидетельствовать о суммарном увеличении скорости вращения диполей в материале и глобально об ухудшении способности системы запасать энергию внешнего электрического поля, но также это может говорить об увеличении проводимости композитного материала. Важно отметить, что присутствует разница во влиянии красителей разного состава на поведение системы.

Для красителя IS5 отмечается лишь более быстрое убывание величины ϵ' с ростом частоты, а в случае красителя IS10, мы видим сохранение значения действительной компоненты поляризации на низких частотах и только после рост с увеличением частоты, то есть в этом диапазоне система лучше накапливает энергию внешнего электрического поля. Можно сделать вывод, что краситель, несущий в своей молекуле 5-(метилен)барбитуровую кислоты в качестве якорной группы, вносит большее изменение в диэлектрические свойства системы, что косвенно говорит о его лучшей способности встроиться в материал матрицы (пористой пленки диоксида титана).

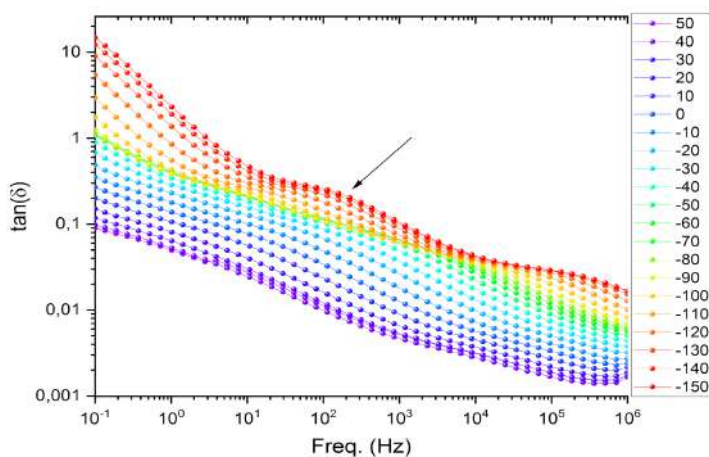


Рис. 4.8 Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\tan(\delta)$, измеренная при различных температурах для ФА без красителей.

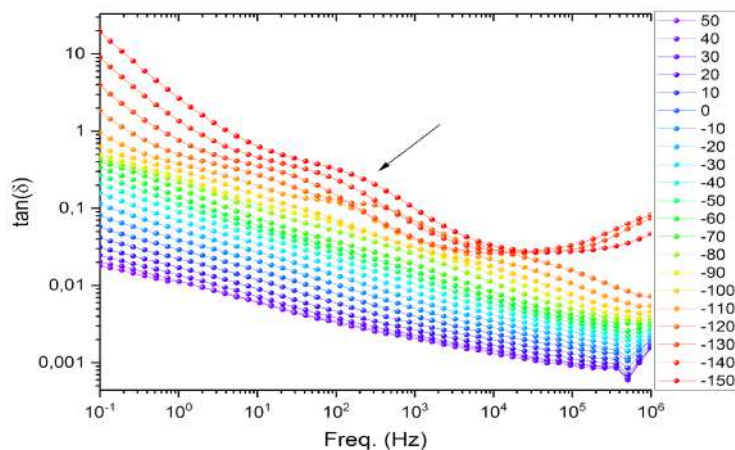


Рис. 4.9 Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\tan(\delta)$, измеренная при различных температурах для ΦA , сенсibilизированного красителем IS5.

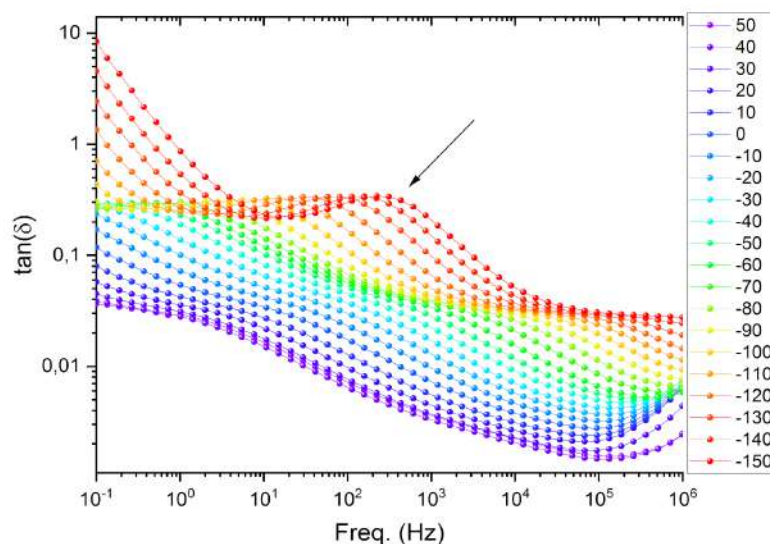


Рис. 4.10 Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\tan(\delta)$, измеренная при различных температурах для ΦA , сенсibilизированного красителем IS10.

Если допустить, что диэлектрические потери вызваны поляризацией, то на графике будет наблюдаться максимум, этот максимум мы наблюдаем во всех образцах для высоких температур 130-150 °C для чистого диоксида титана (рисунок 4.8), и сенсibilизированного красителем IS5 (рисунок 4.9) и 90 – 150 °C для композитного материала с красителем IS10 (рисунок 4.10).

После сенсibilизации немного увеличивается значение тангенса угла диэлектрических потерь, что может быть связано с более плотной упаковкой, так как в матрицу полупроводникового оксида помещаются молекулы красителя и трение при повороте диполей под действием внешнего электрического поля несколько увеличивается, но, следует отметить, что вклад такого рода потерь небольшой, соответственно и увеличение значения потерь также невелико. Также наблюдается тренд уменьшения потерь с увеличением частоты после максимума потерь, так как диполи и ионы не успевают поворачиваться или смещаться вслед за частотой электрического поля и поэтому потери уменьшаются. Максимум потерь для случая с чистой пленкой TiO_2 и пленкой, сенсibilизированной красителем IS5 находится при частоте 10^2 , а при случае сенсibilизации красителем IS10, несущем в своей молекуле 5-(метилден)барбитуровую кислоту в качестве якорной группы, смещается в значение близкое к 10^3 Гц для температур 100-150 °С.

Явление релаксации, указанное стрелкой на изображении тангенса угла потерь $\tan(\delta)$ для всех случаев (рисунки 4.8-4.10) [123, 124].

Более низкие значения $\tan(\delta)$ для чистого TiO_2 на более высоких частотах могут быть связаны с отсутствием поляризации пространственного заряда в случае пленки без добавления красителя и. В случае же с сенсibilизированным слоем диоксида титана видно, что $\tan(\delta)$ уменьшается с увеличением частоты, достигает минимума и снова увеличивается при дальнейшем увеличении частоты. Более высокие значения $\tan(\delta)$ на более высоких частотах могут быть связаны с поляризацией пространственного заряда с добавлением красителя, макроскопическими искажениями и более высокой межфазной поляризацией [125].

Проведены измерения слоев диоксида титана как с молекулами красителей в порах TiO_2 , так и без в виде ФА. Доказано, что внесение органического красителя в матрицу диоксида титана влияет на его диэлектрические свойства. А именно, вносят вклад в диполь-дипольное взаимодействие, чем уменьшают значения диэлектрической проницаемости на

всех частотах, по сравнению с чистым материалом, что может повлиять на собственную емкость конечного устройства ССЭ. Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь также зависят и от типа красителя, внесенного в систему, что говорит о возможности варьировать диэлектрические свойства композитного материала, путем добавления красителей разных составов. Оба красителя вносят вклад в изменение диэлектрических свойств из-за более плотной упаковки материала в присутствие молекул красителя. По полученным данным, можно сделать вывод, что краситель, несущий в своей молекуле 5-(метилден)барбитуровую кислоту, вносит большее изменение в диэлектрические свойства системы, чем краситель с 2-цианоакриловой кислотой, в качестве якорной группы, что косвенно говорит о его лучшей способности встроиться в материал матрицы (пористой пленки диоксида титана), не только физически, путем проникновения в поры, но и химически, более радикально изменяя характеристики композита. Предложенный в работе метод измерений может быть использован для оценки совместимости красителя и полупроводникового функционального материала для применения их совместно в качестве композитного материала в ССЭ.

4.2.2. Экспериментальное определение эффективности фотоанодов на основе TiO_2 по данным фотовольтаических измерений.

После оценки свойств материалов красителей и композитных материалов « TiO_2 + краситель» для потенциального применения таких функциональных слоев в ССЭ, были исследованы электрохимические свойства фотоанодов с красителями IS4 и IS9.

4.2.2.1. Электрохимические измерения

Электрохимические свойства фотоанодов IS4 и IS9 были изучены методом циклической вольтамперометрии. ЦВА кривые представлены на рисунке 4.11, они демонстрируют квазиобратимые процессы окисления и восстановления для IS4, в то время как IS9 демонстрирует только

квазиобратимое окисление и электрохимически неактивен в более широком диапазоне катодных потенциалов. На основе окислительно-восстановительных потенциалов красителей IS4 и IS9, ВЗМО и НСМО были рассчитаны энергетические уровни. Соответствующие данные перечислены в таблице 4. Для оценки возможности инжекции электронов и процессов регенерации было проведено сравнение энергетических уровней красителя с уровнями TiO_2 зона проводимости и окислительно-восстановительный электролит. ВЗМО красителей IS4 и IS9 располагаются ниже потенциал I^-/I^{3-} окислительно-восстановительная пара (-4,9 эВ), которая обеспечивает возможную регенерацию окисленного красителя молекул после инжекции возбужденных электронов в TiO_2 электрод. В свою очередь, последний процесс энергетически разрешен для каждого из этих красителей, поскольку их НСМО энергетические уровни расположены выше уровня проводимости TiO_2 (- 3,9 эВ). Так, красители IS4 и IS9 потенциально пригодны в качестве фотосенсибилизаторов для ССЭ.

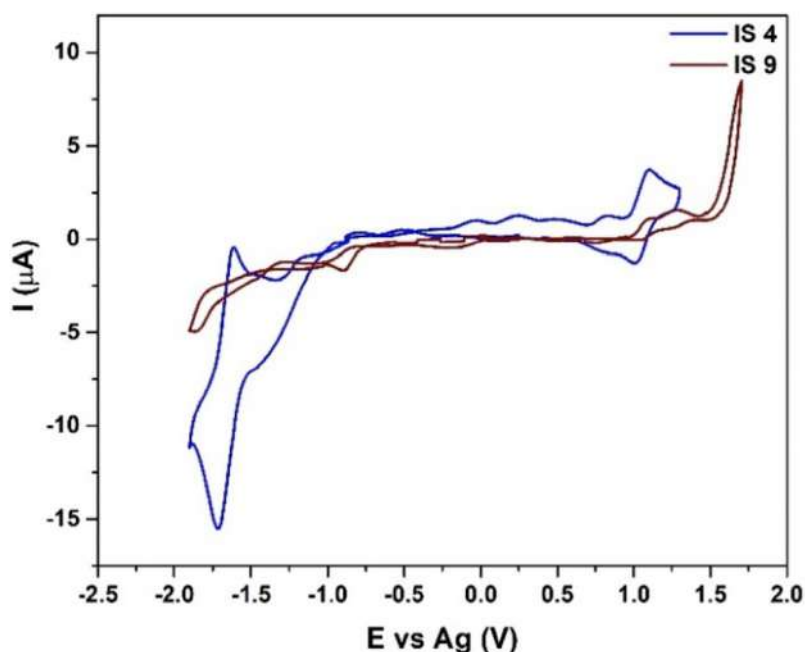


Рисунок 4.11 Циклические вольтамперограммы для красителей IS4 и IS9, адсорбированных на поверхности TiO_2 .

Таблица 2. Электрохимические свойства красителей IS4 и IS9.

Краситель	E_{Ox} (V)	E_{Red} (V)	$E_{ВЗМО}$ (eV)	$E_{НСМО}$ (eV)
IS4	0.96	- 1.04	- 5.62	- 3.62
IS9	0.99	-	- 5.65	- 3.57

$E_{ВЗМО} = [E_{Ox}^{onset} - E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+}) + 4,8]$ (4), где $E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+})$ это полуволновой потенциал пары $(\frac{F_c}{F_c^+})$ относительно Ag электрода. Потенциал был определен 0,14 В в калибровочном эксперименте. $E_{НСМО} = [E_{red}^{onset} - E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+}) + 4,8]$ (5), $E_{НСМО} = E_{0-0} - E_{ВЗМО}$ (6)

Одной из основных функции якорной группы в молекуле является способность красителя сорбироваться на поверхности полупроводникового функционального слоя, качество сорбции, в свою очередь, может влиять и на эффективность рекомбинации и сбор электронов. Об этих процессах можно судить по данным графиков фотопотенциала, рисунок 4.12, где показаны переходные процессы фотопотенциала для фотоанодов IS4 и IS9 в темноте и при освещении AM1.5, мощностью 100 мВт/см².

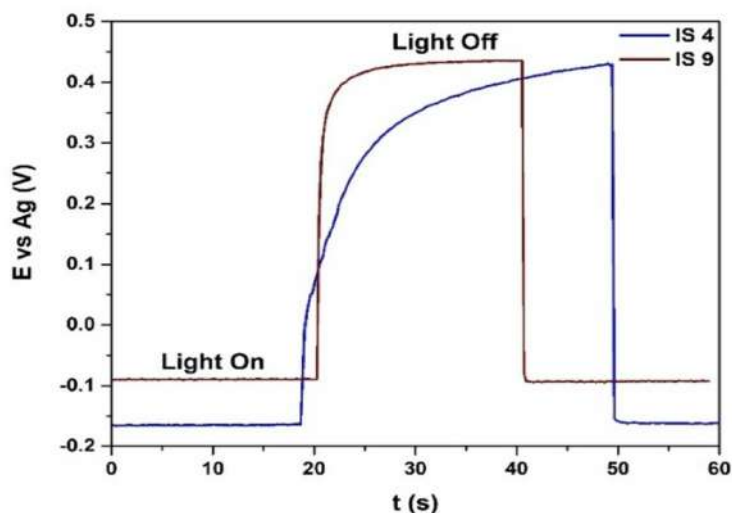


Рисунок 4.12. Зависимость потенциала фотоанодов на основе сенситизаторов IS4 и IS9, адсорбированных на диоксиде титана в темноте и при воздействии света мощностью 100 мВт / см² в растворе ацетонитрила в присутствии 0,5 М LiI + 0,05 М I₂.

Как видно из рисунка 4.12, в темновых условиях, потенциалы фотоанодов с разными красителями близки. При освещении же имитатором солнечного

света, потенциал каждого фотоанода быстро смещается в катодную область. Катодный сдвиг увеличивается при переходе от IS9 к IS4. Когда свет выключается, потенциал фотоанода IS4 медленнее релаксирует к темному потенциалу по сравнению с IS9, что говорит о большем времени жизни электронов. Рекомбинационные потери и эффективность сбора электронов были определены с помощью модуляционной фототоковой спектроскопии (МФТС) и фотоэлектронной спектроскопии (МФЭС). Спектры МФТС IMPS и МФЭС IMVS, полученные при освещении монохроматическим светом ($k = 453$ нм, что совпадает с максимальным значением IPCE), показаны на рисунке 4.13.

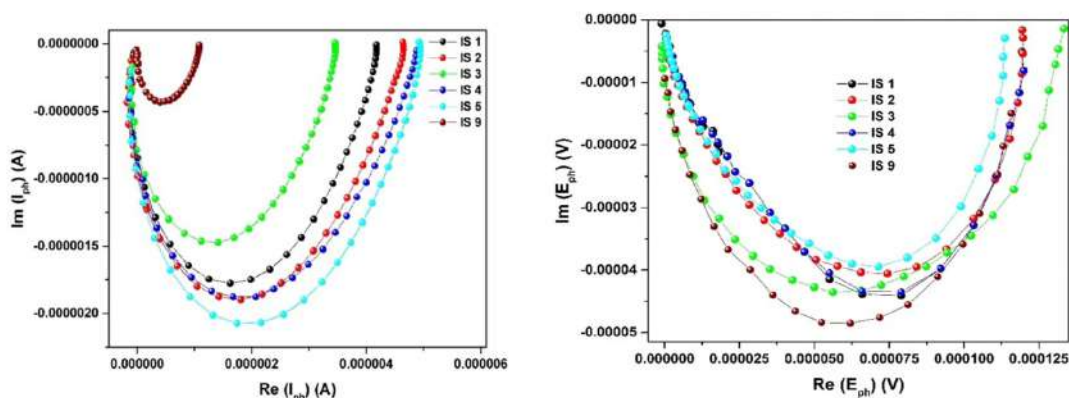


Рисунок 4.13. Спектры МФТС и МФЭС, полученные при освещении монохроматическим светом ($k = 453$ нм).

Видно, что реальная составляющая спектра МФТС IMPS выше для IS 1-5 и значительно уменьшается при переходе к IS 9, что согласуется с соответствующими характеристиками плотности фототока короткого замыкания. Время переноса электрона (τ_{Π}) оценивалось по спектрам МФТС IMPS с помощью уравнения:

$$\tau_{\Pi} = \frac{1}{2\pi f_{\Pi}} \quad (7)$$

где f_{Π} - характерный минимум частоты мнимой компоненты МФТС. Время жизни электрона (τ) оценивалось по спектрам МФЭС с помощью уравнения:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (8)$$

где f - минимум частоты мнимой компоненты МФЭС. Эффективность сбора заряда (η) определялась по уравнению:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{п}}{\tau} \quad (9)$$

Полученные значения $\tau_{п}$, τ и η приведены в таблице 3. Заметно, что не наблюдается явной зависимости значения $\tau_{п}$ от природы красителя, в отличие от времени жизни электрона, которое заметно увеличивается при переходе от IS9 к IS1-5. Из таблицы также видно, что время жизни электронов в случае IS 1-5 в 20-30 раз превышает соответствующее время переноса электрона, что обеспечивает эффективность сбора электронов около 95-97%.

Таблица 3. Значение времен жизни электрона, времени его жизни эффективности сбора заряда для разных красителей.

краситель	$\tau_{п}$, мс	τ , мс	η
IS 1	0,42	14,0	0,97
IS 2	0,39	8,0	0,95
IS 3	0,62	8,0	0,92
IS 4	0,51	14,7	0,97
IS 5	0,38	8,2	0,95
IS 9	0,50	2,2	0,77

Коэффициент диффузии электронов (D) рассчитывался по уравнению, учитывая, что толщина активного слоя TiO_2 (L) составляет 10-15 мкм:

$$D = \frac{L^2}{2,35\tau_{п}} \quad (10)$$

Зная D и τ , эффективная длина диффузии электронов (l) была определена по уравнению:

$$l = \sqrt{D\tau} \quad (11)$$

Рассчитанные значения l для фотоанодов на основе красителей IS 1-5 оказались равными 4-6 мкм. Таким образом, значение l составляет примерно половину толщины активного слоя фотоанодов. Это является дополнительным доказательством того, что при работе фотоанодов с

сенсбилизаторами IS1-5 электроны могут эффективно собираться на электроде до их рекомбинации.

4.2.2.2. ИК спектроскопия

Были записаны ИК спектры порошка красителей IS4 и IS9 и наночастиц TiO_2 , на которых были адсорбированы эти красители (рисунок 4.14). Для записи ИК-спектров взяты: краситель, показавший хорошие характеристики, и краситель, чьи характеристики были низкими для того, чтобы увидеть причину такого различия, с точки зрения связи красителя с поверхностью полупроводникового слоя. В своей структуре красители отличаются фрагментами якорных групп - 2-цианоакриловой кислоты и 5-(метилен)барбитуровой, в IS4 и IS9, соответственно. Так как такое сильное различие характеристик наблюдается в красителях с отличающимися якорными фрагментами, то можно предположить, что дело именно в закреплении красителя на функциональном полупроводниковом материале, в данном случае нанокристаллическом TiO_2 .

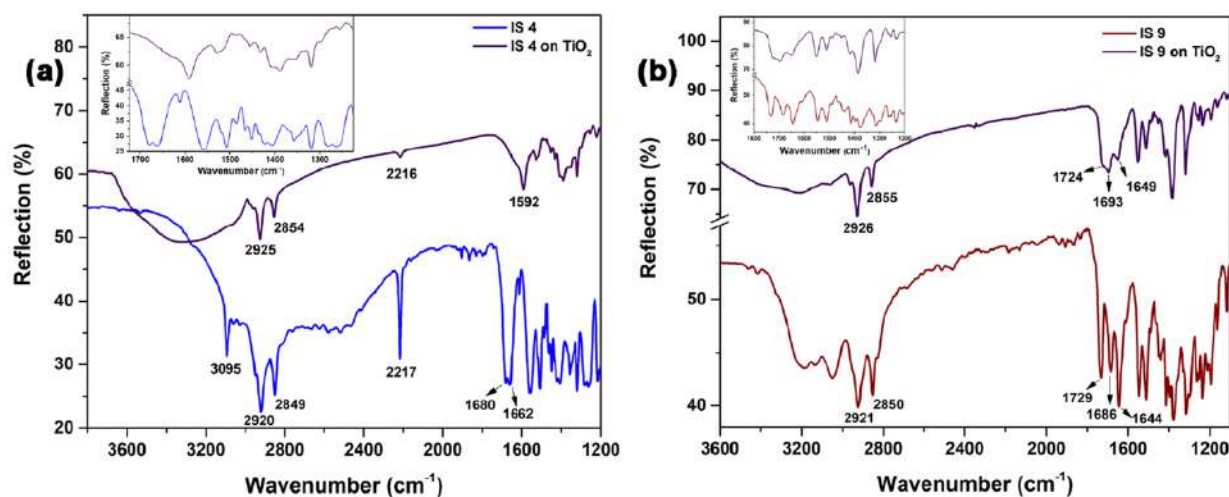


Рисунок 4.14. ИК -спектры порошка красителей IS 4 и IS 9 и красителей IS 4, IS 9, адсорбированных на наночастицах TiO_2

Частоты C:N (2214 cm^{-1}) не изменились в спектрах порошка красителя IS4 и этого же красителя, адсорбированного на TiO_2 . Таким образом, в процессе адсорбции между C:N молекулами в красителе и TiO_2 не происходило прямого участия в координации с поверхностью TiO_2 . Частоты

O-H (3095 см^{-1}) и C=O (1680 см^{-1}) в образце исчезли или сместились после адсорбции красителя, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что закрепление красителя IS4 на поверхности TiO_2 происходит через карбоксилатную группу. В то время как полосы для красителя IS9 после адсорбции были немного смещены в районе $5\text{-}10\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область спектра по сравнению с неадсорбированным порошком красителя. Это изменение можно отнести к образованию водородных связей между молекулами красителя и поверхностью TiO_2 .

Для сравнения фотоэлектрохимических свойств фотоанодов на основе TiO_2 , sensibilizированных красителями IS 1-5 и IS 6-9, была использована трехэлектродная ячейка PECC-2, обеспечивающая одинаковые экспериментальные условия для фотоэлектрохимических измерений, а в качестве электролита - стандартная система I^-/I_3^- ($0,5\text{ M LiI} + 0,05\text{ M I}_2$) в ацетонитриле. Структура красителей определяет эффективность поглощения света молекулами, их адсорбцию на поверхности TiO_2 и инжекцию электронов, а также влияет на рекомбинационные потери и эффективность сбора электронов.

4.2.2.3. Вольтамперные характеристики

Интегральная фотоэлектрохимическая активность фотоанодов, sensibilizированных красителями IS1-5 и IS9, полученная при освещении имитатором солнечного спектра с мощностью 100 мВт/см^2 , представлена на рисунке 4.15, соответствующие данные сведены в таблицу 4. Заметно, что фотоэлектрические параметры фотоанодов на основе TiO_2 , sensibilizированных красителями, зависят от природы акцепторно-якорной части красителей. Краситель IS4, содержащий 2-цианоакриловую кислоту в качестве акцепторно-якорной группы, демонстрирует значение квантовой эффективности $\text{PCE} = 3,06\%$. В то время как IS9, несущий 5-(метилена)барбитуровую кислоту, демонстрирует очень низкое значение PCE

= 0,32% (плотность тока короткого замыкания, $J_{кз} = 0,87 \text{ мА см}^{-2}$, напряжение холостого хода $U_{хх} = 0,53 \text{ В}$ и $\Phi\Phi = 68\%$), соответственно.

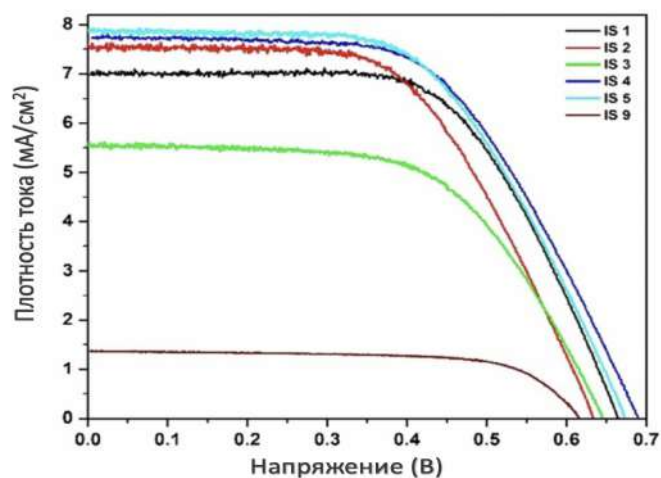


Рисунок 4.15. Фототок в зависимости от напряжения для фотоанодов на основе TiO_2 с красителями IS 1-5 и IS 6-9 в электрохимической ячейке.

Таблица 4. Характеристики фотоанодов, полученные в результате фотоэлектрохимических измерений для серии красителей IS1-5, IS9 в сравнении с коммерческим рутенийсодержащим N719.

Краситель	$J_{кз}$ (мА/см ²)	$U_{хх}$ (В)	$\Phi\Phi$ (%) *	PCE (%)	КПД, %
IS 1	6.97	0.66	0.63	2.88	2.88
IS 2	7.64	0.63	0.57	2.75	2.75
IS 3	5.55	0.64	0.60	2.14	2.14
IS 4	7.72	0.69	0.57	3.06	3.06
IS 5	7.90	0.67	0.57	3.03	3.03
IS 9	1,37	0,61	0.69	0.58	0,58
N719	10.22	0.74	66.38	5.04	4,94

Спектральные зависимости внешней квантовой эффективности фотоанодов показаны на рисунке 4.16. Основной спектральный диапазон работы фотоанодов, сенсibilизированных красителями IS1-5 и IS9, лежит в диапазоне длин волн 365-650 нм. Максимальные значения IPCE для всех фотоанодов наблюдаются в диапазоне 450-470 нм.

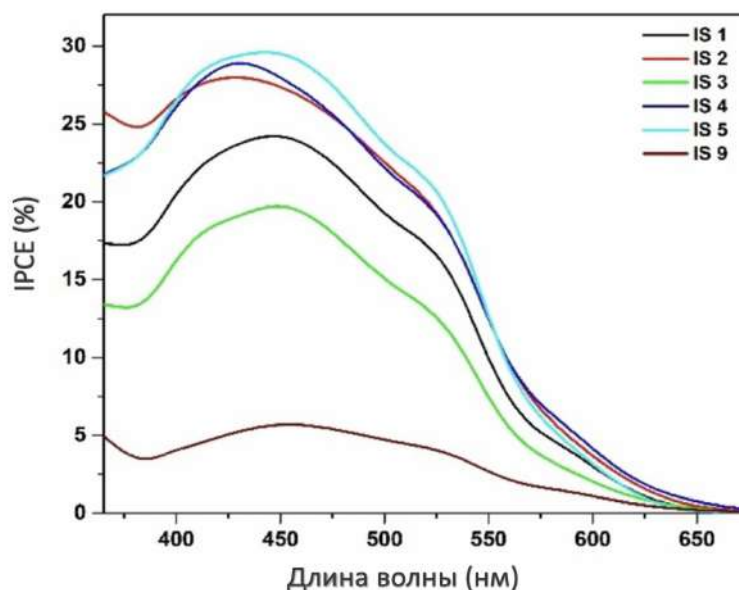


Рисунок 4.16. Спектры IPCE фотоанодов на основе TiO_2 с красителями IS 1-5 и IS 9

Во всем спектральном диапазоне значения IPCE для фотоанодов на основе красителей IS1-5 в 5-6 раз выше, чем для IS9. Данные IPCE соответствуют основным характеристикам ток-напряжение. На спектр IPCE одновременно влияют несколько факторов: эффективность сбора света, инжекция электронов и эффективность сбора носителей. В случае IS1-5, благодаря наличию 2-цианоакриловой кислоты в качестве акцепторно-якорной группы, молекулы красителя надежно хемосорбируются на поверхности TiO_2 , что обеспечивает высокую поверхностную концентрацию молекул красителя и эффективное поглощение света фотоанодом. По-видимому, 5-(метилден)барбитуровая кислота в составе молекул серии красителей IS6-9 не является подходящей якорной группой, так как не может обеспечить хорошую адсорбцию этого красителя на поверхности TiO_2 . В результате молекулы красителя связываются с поверхностью мезопористого слоя диоксида титана только за счет физической адсорбции. Это приводит к снижению концентрации красителя на единицу поверхности функционального полупроводникового слоя и, как следствие, к недостаточно эффективному поглощению света фотоанодом. Наличие акцепторно-якорной

группы 5-(метилен)барбитуровой кислоты в красителе IS9 также может препятствовать инжекции электронов.

Подводя итог, можно сделать вывод, что несмотря на более высокие оптические характеристики красителей IS6-10, у которых в качестве якорной группы присутствует 5-(метилен)барбитуровая кислота, лучшую эффективность преобразования света в устройствах демонстрируют красители IS 1-5, несущие 2-цианоакриловую кислоту в качестве якорной группы, 2,25–3,02% по сравнению с 0,20–0,32%. Показано, что такое различие связано с тем, что в случае 5-(метилен)барбитуровой кислоты, краситель связывается с поверхностью активного полупроводникового слоя лишь физически, когда в случае наличия 2-цианоакриловой кислоты в качестве якорного фрагмента в молекуле красителя, мы наблюдаем и хемосорбцию. Однако, учитывая оптические характеристики красителей IS6–10, дальнейшая модификация полупроводникового слоя, для получения лучшей степени закрепления красителя на нем представляется актуальной.

4.2.3. Эффективность солнечных элементов на основе исследованных фотоанодов

Далее были исследованы свойства и эффективность уже готовых ячеек, как правило, эффективность конечного устройства несколько меньше, чем фотоанода, так как на его работу влияют электролит, противозлектрод, качество сборки. Но эти исследования важны, так как они показывают реальную картину.

Вольт-амперные характеристики, полученные при 166 мВ с^{-1} для всех изготовленных ССЭ, показаны на рисунке 4.17.

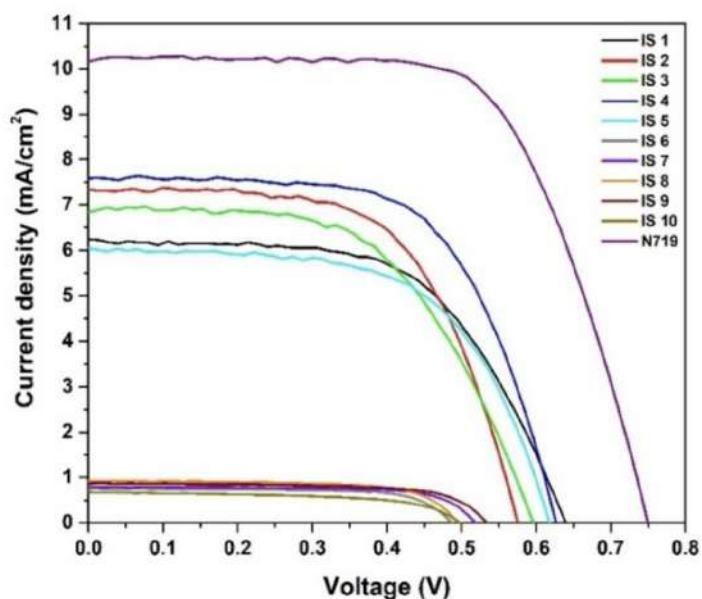


Рисунок 4.17. ВАХ собранных ССЭ с красителями IS1-IS10 и рутениевым коммерческим красителем N719.

Результаты фотовольтаических измерений представлены в таблице 5. Общая эффективность ССЭ на основе красителей IS 1-5, содержащих 2-цианоакриловую кислоту в качестве акцепторной группы, была выше, чем у устройств, созданных с использованием красителей IS 6-10, содержащих 5-(метилден)барбитуровую кислоту в качестве акцепторной группы, что согласуется с результатами, описанными выше. ССЭ на основе IS4 продемонстрировал самый высокий PCE 3,02% среди этих красителей IS 1-10 ($J_{sc} = 7,59 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,62 \text{ V}$ и $FF = 0,64$), достигая * 60% от стандартной ячейки на основе N719.

Таблица 5. Вольт-амперные характеристики ССЭ, полученные в результате измерений для всей серии красителей IS1-10 в сравнении с коммерческим рутенийсодержащим N719.

Красите	$J_{кз}$ (мА/см ²)	U_{xx} (В)	ФФ (%) *	PCE (%)
IS 1	6.24 0.40	0.63 0.01	0.60 0.03	2.36 0.29
IS 2	7.31 0.40	0.57	0.62 0.04	2.59 0.04
IS 3	6.89 0.02	0.59	0.58 0.04	2.33 0.05
IS 4	7.59 0.13	0.62	0.64 0.01	3.02 0.04
IS 5	6.02 0.14	0.61	0.61 0.05	2.25 0.25
IS 6	0.75 0.01	0.48	0.73 0.02	0.26 0.01
IS 7	0.79 0.12	0.51	0.73 0.01	0.30 0.01
IS 8	0.92 0.03	0.49	0.69 0.08	0.31 0.03
IS 9	0,87 0.01	0,53	0.68 0.04	0.32 0.02
IS 10	0.66 0.02	0.49	0.61 0.02	0.20 0.01
N719	10.22 0.06	0.74	0.66 0.02	5.04 0.21

4.2.4. Ресурсные испытания солнечных элементов в климатической камере.

Важным качеством любых солнечных батарей является стабильность их выходных фотоэлектрических характеристик во времени при различных климатических условиях эксплуатации, в особенности это касается применения ССЭ для архитектурно-интегрированных применений, где окружающие условия – температура, освещение и влажность могут варьироваться в широких диапазонах. Таким образом, важным этапом в разработке ССЭ является проведение климатических испытаний, а именно – исследование влияния температуры, освещенности и влажности на фотоэлектрические характеристики ССЭ.

Было проведено исследование стабильности и изменения эффективности ССЭ на основе красителя IS 4 от предполагаемого времени эксплуатации при

условиях, приближенных к реальным климатическим. Для этого был использован показанный на Рисунке 4.18 климатический цикл, длящийся 240 минут и сопоставимый с 1 годом эксплуатации ССЭ. Данный цикл содержит три циклически изменяющихся параметра: температура в диапазоне от -30 до 60 °С, освещение с интенсивностью 1000 Вт/м² (2 режима: включено и выключено) и влажность (3 режима: 55 %, 95 % и контроль выключен).

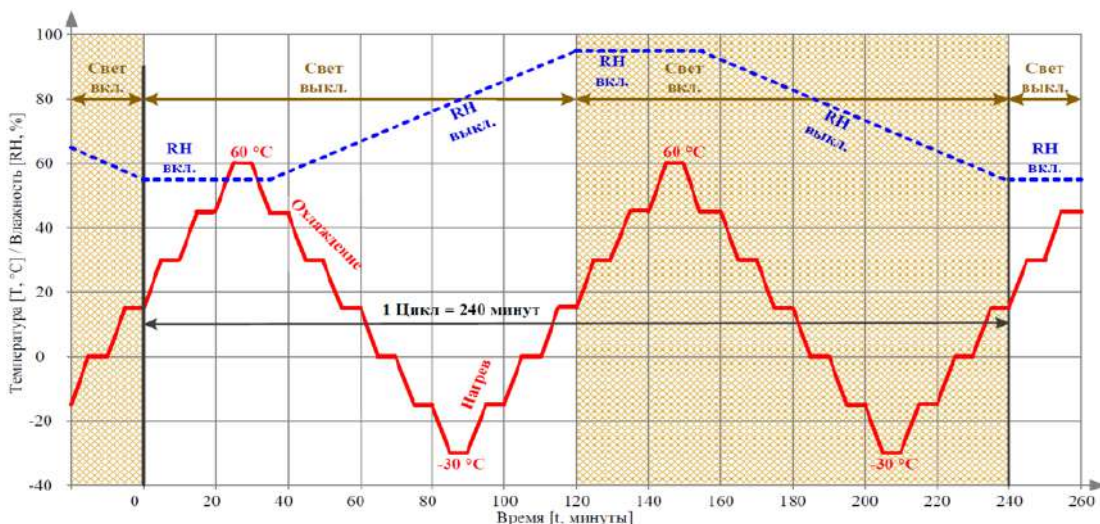


Рисунок 4.18 – Профиль циклического изменения освещения, температуры и влажности.

Влияние температуры на вольт-амперные кривые (ВАХ) ССЭ на основе IS 4 в процессе смены циклов нагрева и охлаждения показано на рисунке 4.19. Фотоэлектрические результаты приведены в таблице 6.

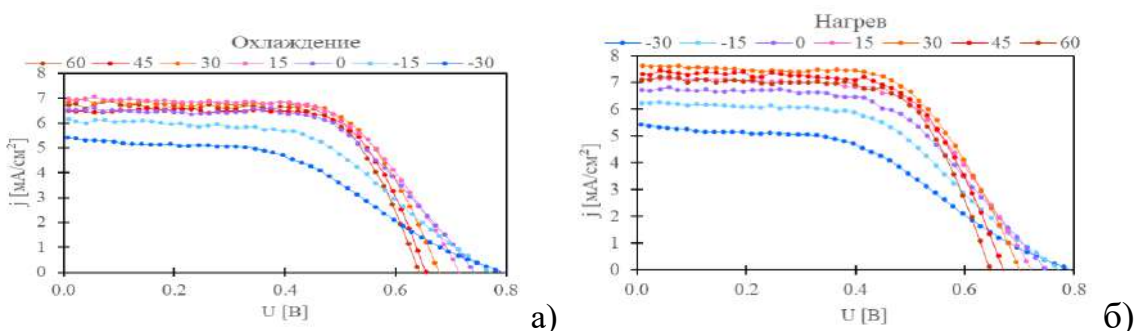


Рисунок 4.19 – Вольт-амперные кривые для ССЭ на основе красителя IS 4 при различных температурах: а) нагрев, б) охлаждение.

Таблица 6. Фотовольтаические характеристики для ССЭ на основе красителя IS 4 при разных температурах.

Краситель	Температура	$J_{кз}$ (мА/см ²)	U_{xx} (В)	FF	КПД (%)
IS 4	60 °С	6.92±0.19	0.64±0.01	0.69±0.01	3.05±0.05
	45 °С	6.91±0.41	0.66±0.01	0.69±0.03	3.12±0.07
	30 °С	7.23±0.40	0.68±0.01	0.66±0.03	3.23±0.10
	15 °С	7.06±0.08	0.71±0.01	0.62±0.01	3.11±0.02
	0 °С	6.64±0.10	0.74±0.01	0.56±0.03	2.86±0.06
	-15 °С	6.21±0.04	0.76±0.01	0.52±0.01	2.46±0.02
	-30 °С	5.42±0.04	0.78±0.01	0.45±0.01	1.91±0.02

Изменение температуры (в режиме включенного освещения, без воздействия циклов влажности и освещения) оказывает влияние на значение тока короткого замыкания, изготовленных ССЭ на основе IS 4, в районе температуры 30°С у красителя наблюдается $J_{кз}$; в то же время, снижение температуры приводит к увеличению U_{xx} и FF , и может быть объяснено увеличением скорости рекомбинации носителей заряда на фотоаноде. Изменение баланса между U_{xx} и $J_{кз}$ отражается в КПД которые варьируются от 1.91 до 3.05% при изменении температуры от 60 до -30 °С, соответственно. Следует отметить, что эти изменения в фотоэлектрических параметрах, зафиксированные в ССЭ на основе IS 4, обратимы, что подтверждается повторным термическим циклированием (10 циклов), и указывает на отсутствие деградации красителя и других компонентов ССЭ в изученных условиях.

Изменение влажности (от 55 % до 95 %), а также ее циклическое изменение при различных температурных режимах (от 30 до 60 °С) в условиях включенного освещения (интенсивностью 1000 Вт/м²) не оказывало влияния

на параметры ССЭ на основе IS 4, что свидетельствует о высоком уровне герметичности конструкции устройства.

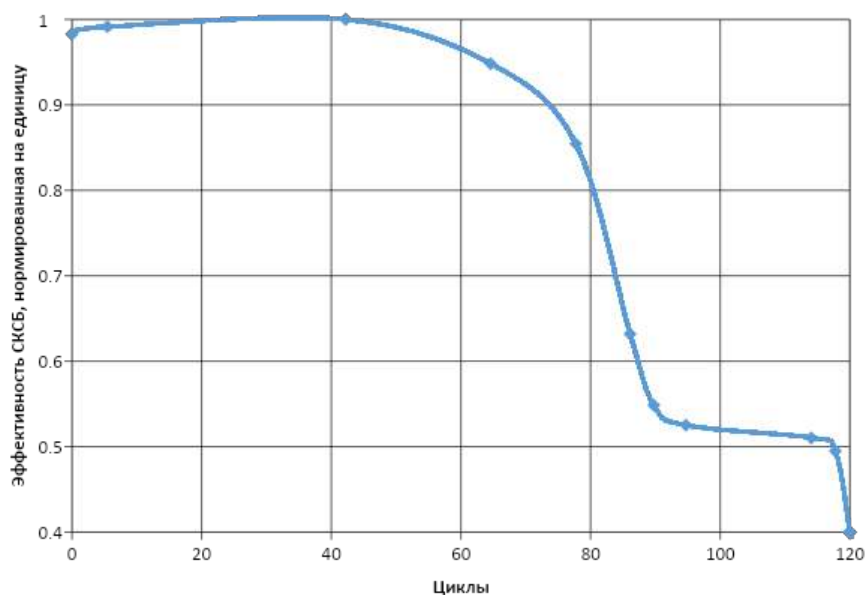


Рисунок 4.20. Результаты климатических тестов ССЭ на основе IS 4.

Для исследования долгосрочной стабильности и изменения эффективности ССЭ на основе IS 4 от предполагаемого времени эксплуатации было проведено одновременное циклирование по 3 параметрам (температура, освещение, влажность) в соответствии с рисунком 8. Было установлено, что расчетное время достижения деградации ССЭ на основе IS 4 до уровня 80% составляет 320 часов (80 циклов), а расчетное время достижения деградации до уровня 50% составляет 468 часов (117 циклов).

Полученные значения времени деградации ССЭ на основе красителя IS 4 ($T_{80} \approx 320$ ч) соответствуют уровню современных сенсibilизированных солнечных элементов с жидким электролитом, для которых в литературе характерны значения T_{80} в диапазоне 100–300 ч при повышенных температурах. Например, в работе [126] наблюдается деградация с 4% до 0,5% за 360 часов, что значительно быстрее того, что представлено в этой работе. В статье [127] наблюдается стабильность T_{80} в течение 1500 часов, но при комнатной температуре, что не совсем сопоставимо с экспериментом, проведенном в этой главе, так как предложенные протоколы тестирования предусматривают экстремальные температуры. Таким образом,

разработанные устройства демонстрируют повышенную стабильность по сравнению с классическими ССЭ и сопоставимы с улучшенными системами, в которых применяются методы герметизации и стабилизации электролита. При этом следует отметить, что проведенные испытания включали воздействие высокой влажности (до 95 %), что, в отличие от большинства литературных данных, отражает более жесткие условия эксплуатации и подчеркивает эффективность герметизации разработанных устройств. Обратимость изменений фотоэлектрических параметров при термическом циклировании дополнительно свидетельствует об отсутствии деградации красителя и электролитической системы.

4.3. Модифицирование функциональных слоев для ССЭ.

4.3.1. Влияние модифицирования наночастицами кремния на эффективность фотоанодов на основе TiO_2

Морфология поверхности полученных ФА и элементный состав функционального слоя диоксида титана были исследованы методом РЭМ и EDX. Результаты показаны на рисунках 4.21 – 4.24.

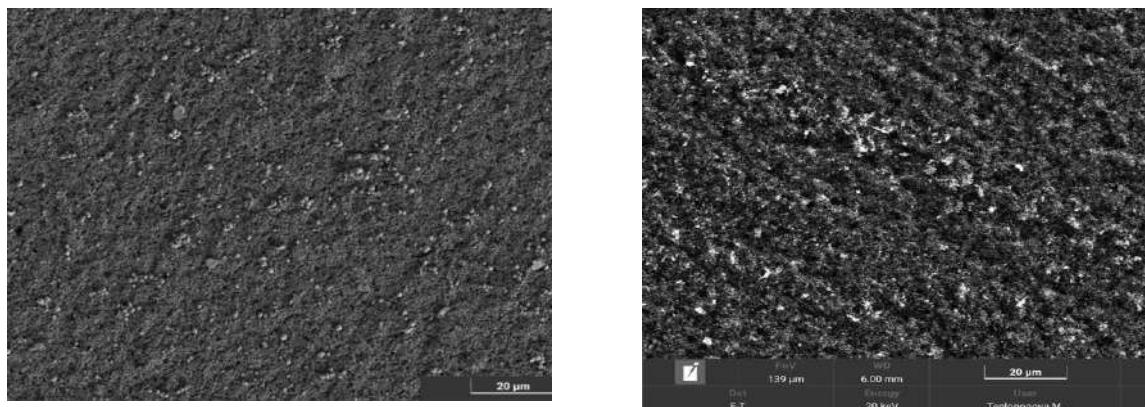


Рисунок 4.21. Микрофотографии поверхности диоксида титана, модифицированные Si-NCH (micro), полученные в сканирующем электронном микроскопе (РЭМ). Слева – изображение поверхности сразу после модификации, справа – модифицированная поверхность ФА после оптических исследований.

Как видно из данных микрофотографий, полученных с использованием сигнала вторичных электронов, на поверхности нанокристаллического диоксида титана находятся крупные частицы сферической формы, размер которых примерно совпадает с размером кремниевых частиц крупной фракции на рис. 33, и он равен примерно 400-700 нм. Распределение НЧ по поверхности равномерное, но при этом в основном наблюдаются некие конгломерации из нескольких наночастиц. Поскольку сигнал вторичных электронов несет информацию только о топографии и не позволяет сделать предположение о химическом составе НЧ, основываясь на отраженных электронах, то для определения элементного состава мы использовали энерго - дисперсионный спектрометр (ЭДС), данные результаты приведены на рисунке 4.22.

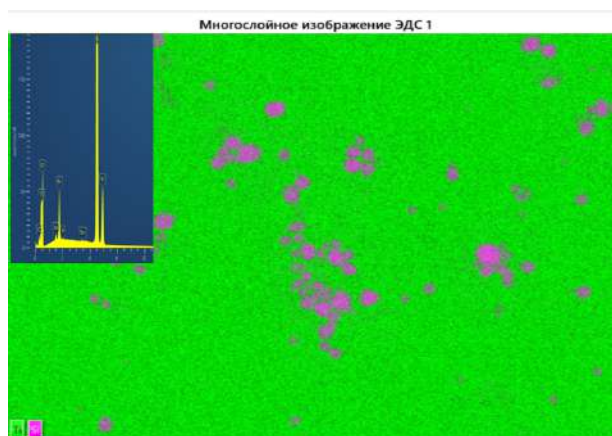


Рисунок 4.22. Карта распределения элементов по поверхности фотоанода. Зеленый цвет соответствует распределению титана, розовый – кремния. На вставка слева показан суммарный спектр элементов.

Таким образом, имеющиеся на поверхности крупные сферы соответствуют наночастицам кремния. Также по данным снимков СЭМ, полученным с тех же образцов ФА после оптических измерений (рисунок 4.23), видно, что крупные частицы не зафиксировались на поверхности диоксида титана, так как НЧ кремния не имеют химической связи с поверхностью оксида металла, а могут лишь зацепиться механически, - «застряв» в трещинах или порах.

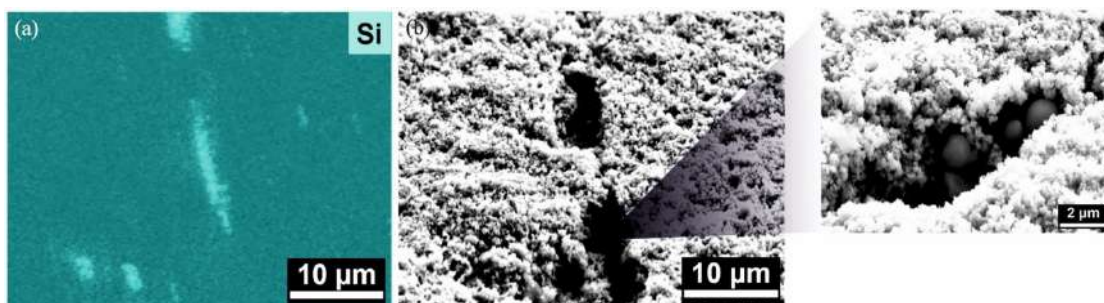


Рисунок 4.23. Микрофотографии поверхности диоксида титана, модифицированные Si-НЧ (micro) при двух увеличениях, полученные в сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) после оптических исследований.

Однако остается открытым вопрос: что произошло с мелкой фракцией НЧ, которая присутствовала в коллоидном растворе (рис.3.10) Одно из предположений состоит в том, что мелкие наночастицы кремния проникли в поры нанокристаллического диоксида на глубину, которая больше, чем толщина приповерхностных слоев, с которых детектировались вторичные электроны и характеристическое рентгеновское излучение.

На рисунке 4.24а показана топография поверхности фотоанода, а на рисунке 4.24б – карта распределения элементов для диоксида титана, модифицированного Si-НЧ (mezo).

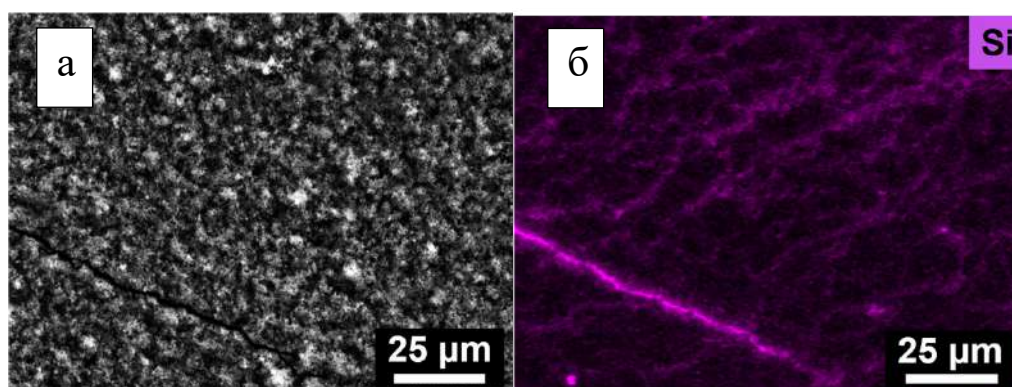


Рисунок 4.24. Микрофотографии поверхности диоксида титана, модифицированные Si-НЧ (mezo) при двух увеличениях, полученные в сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) после оптических исследований.

На рисунке 4.24 мы видим, что частиц на поверхности нет, но в трещинах обнаружено большое количество кремния, что может

свидетельствовать о том, что мелкие частицы кремния провалились в поры и трещины, заполнив пустоты в мезопористом слое. Таким образом, можно предположить, что частицы кремния встроились в ФА по схеме, показанной на рисунке 4.25.

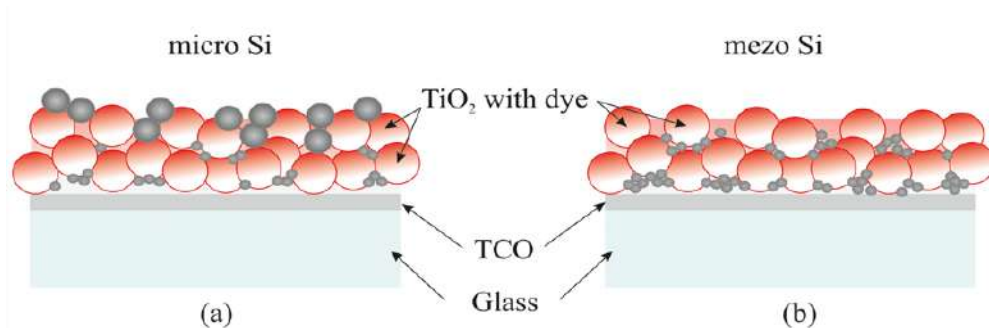


Рисунок 4.25. Схема распределения частиц в ФА. Слева – микро. Справа – мезо.

Сенсибилизация модифицированных фотоанодов осуществлялась органическим красителем IS 4, который мы исследовали ранее в [117]; молекулярная структура красителя приведена на рисунке 4.26. В качестве образца сравнения использовался немодифицированный Si-НЧ фотоанод, сенсибилизированный красителем IS 4. Сенсибилизация проходила путем погружения фотоанодов в растворы красителя с концентрацией $C = 3 \cdot 10^{-4}$ м/л, с дальнейшей выдержкой 24 ч. при комнатной температуре, после фотоаноды сушились на воздухе.

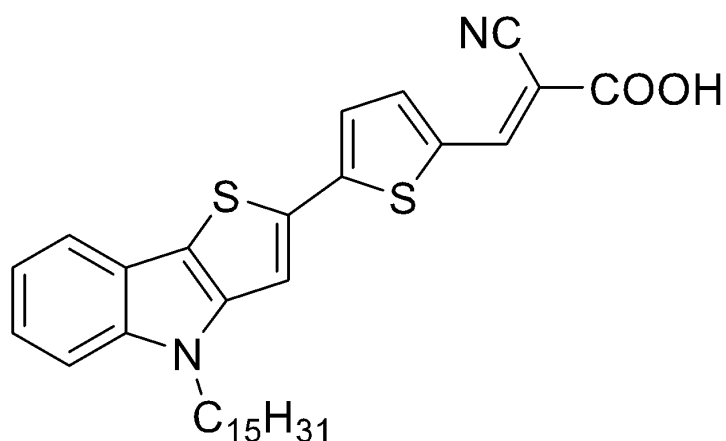


Рисунок 4.26. Молекулярная структура красителя IS 4.

На рис. 4.27-4.29 приведены результаты фотовольтаических исследований для модифицированных ФА: это вольт - амперные характеристики (ВАХ), записанные при комнатной температуре в условиях освещения имитатором солнечного света AM1.5, мощность 100 mW (рисунок 4.27); квантовый выход (IPCE) (рисунок 4.28) и результаты потенциостатических измерений (рисунок 4.29). В качестве электролита применялся раствор, содержащий (0,5 M LiI + 0,05 M I₂) в ацетонитриле.

Таблица 7. Характеристики фотоанодов, сенсibilизированных красителем IRG_602: (1) - немодифицированный, (2) – модифицированный Si-НЧ (micro), (3) модифицированный Si-НЧ (mezo).

	U _{oc} , V	I _{sc} , mA/cm ²	FF (%)	PCE
1	0.69	7.8	56.5	3.0
2	0.69	8.1	56.5	3.15
3	0.69	9.15	53.5	3.4

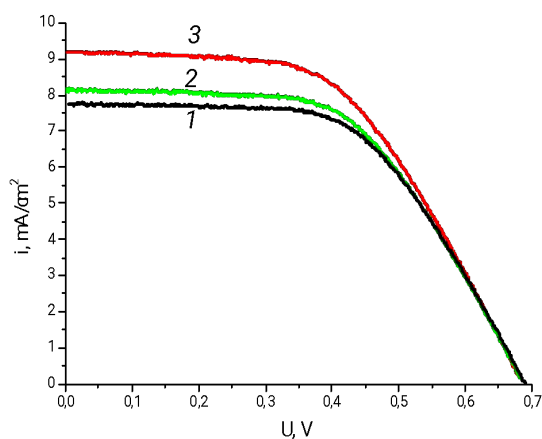


Рисунок 4.27. ВАХ фотоанодов, сенсibilизированных красителем IRG_602:(1) - немодифицированный, (2) – модифицированный Si-НЧ (micro), (3) модифицированный Si-НЧ (mezo).

Как видно из данного рисунка, напряжение холостого хода (U_{xx}) при модификации не меняется и составляет U_{xx} = 0.69 В, в то время как ток короткого замыкания (I_{кз}) увеличивается примерно на 17% в случае фотоанода, модифицированного Si-НЧ (mezo), что в свою очередь отражается

на росте эффективности (PCE), даже несмотря на незначительное снижение фактора заполнения (FF), как можно видеть из данных таблице 8.

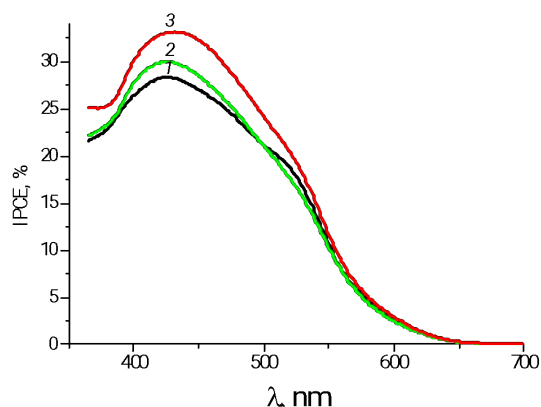


Рисунок 4.28. Квантовый выход (IPCE) фотоанодов, sensibilizированных красителем IRG_602 (1) - немодифицированный, (2) – модифицированный Si-НЧ (micro), (3) модифицированный Si-НЧ (mezo).

Квантовый выход, как видно из рисунка 4.28, после модификации ФА, также увеличивается, особенно заметно это для диоксида титана, модифицированного Si-НЧ (mezo), что коррелирует с результатами на рисунке 4.27. Соответственно, можно предположить, что рост эффективности фотоанодов обусловлен в том числе и увеличением квантового выхода в спектральном диапазоне, соответствующем максимуму солнечного спектра.

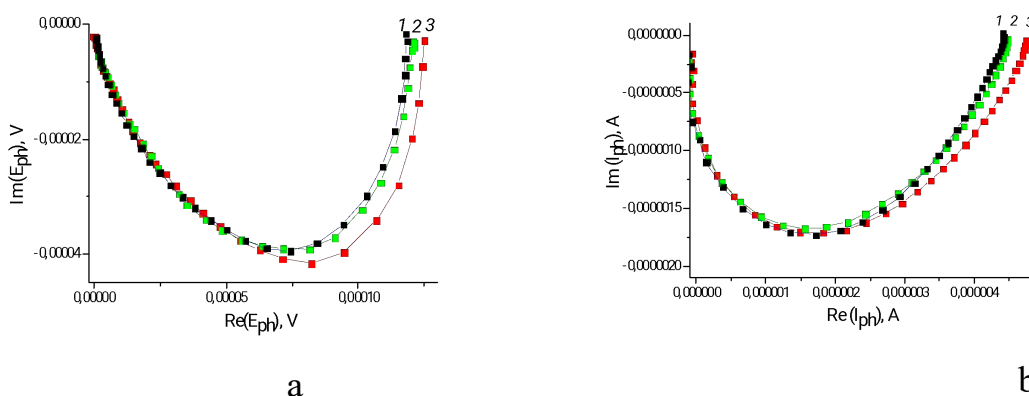


Рис. 4.29. Спектры фотопотенциала (МФЭС) (а) и фототока (МФТС) (б) фотоанодов, sensibilizированных красителем IRG_602: (1) - немодифицированный, (2) – модифицированный Si-НЧ (micro), (3) модифицированный Si-НЧ (mezo).

По полученным спектрам можно с помощью известных уравнений можно оценить параметры, описывающие поведение фотогенированных носителей заряда. В частности, время переноса электрона ($\tau_{\text{п}}$) оценивалось по спектрам МФТС с помощью уравнения (7):

$$\tau_{\text{п}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{п}}} \quad (7)$$

, где $f_{\text{п}}$ - характерный минимум частоты мнимой компоненты МФТС.

Время жизни возбужденного электрона (τ) оценивалось по спектрам МФЭС с помощью уравнения (8):

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (8)$$

, где f - минимум частоты мнимой компоненты МФЭС. Знание этих двух параметров позволило оценить эффективность сбора заряда (η) в соответствии с уравнением (9):

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{\text{п}}}{\tau} \quad (9)$$

Коэффициент диффузии электронов (D) рассчитывался с учетом толщины активного слоя TiO_2 (L) порядка 10-15 мкм:

$$D = \frac{L^2}{2,35\tau_{\text{п}}} \quad (10)$$

Эффективная длина диффузии электронов (l) была определена по уравнению:

$$l = \sqrt{D\tau} \quad (11)$$

Рассчитанные значения суммированы в таблице 8.

Таблица 8. *Значение времен жизни электрона, времени его жизни эффективности сбора заряда для разных красителей.*

	$\tau_{\text{п}}$, мс	τ , мс	η	$D \cdot 10^{-3}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	l (μm)
1	0.51	14.5	0.965	1.9	52
2	0.397	14.5	0.97	2.4	59
3	0.397	17.6	0.98	2.4	65

Из спектров МФЭС и МФТЭС и рассчитанных данных (рисунок 4.25 и табл.9) следует, что модифицированные Si-НЧ фотоаноды на основе нанокристаллического TiO_2 имеют пониженное, примерно на 20%, транзитное время (τ_{tr}), более высокий коэффициент диффузии электронов и соответственно большую диффузионную длину фотоносителей, что отражается на более высокой проводимости. Фотоанод IS Si mezo имеет также увеличенное время жизни электронов вследствие снижения рекомбинации заряда, а также повышенную эффективность сбора зарядов. Таким образом, модифицированный TiO_2 имеет повышенный коэффициент диффузии и время жизни электронов, что снижает рекомбинационные потери, и способствует увеличению эффективности (КПД).

Можно видеть, что эффективность ФА это величина, зависящая от нескольких факторов, и среди определяющих - способность материала поглощать фотоны при облучении и генерировать электроны, способные дойти до внешнего электрода, которые при этом не будут рекомбинировать. Вышеприведенные экспериментальные результаты показывают, что модификация TiO_2 кремниевыми наночастицами была продемонстрирована как перспективный подход для повышения эффективности фотовольтаических устройств. Несмотря на то, что кремниевые наночастицы удаляются с поверхности фотоанода во время применения (практических измерений?), достаточное количество частиц закрепляется в трещинах и порах поверхности TiO_2 . Эти кремниевые наночастицы, скрытые в рельефе TiO_2 , все же способны повышать эффективность фотоанода. Можно заключить, что включение крупных кремниевых частиц на поверхности не способствует увеличению эффективности, так как они не могут быть достаточно зафиксированы. Основное влияние на улучшение работы солнечных элементов оказывают именно частицы размером около 100 нм, заполняющие трещины в функциональном слое фотоанода - так называемая "декорация" ПА.

4.3.2. Влияние добавления нанонитей в полупроводниковый слой TiO_2

Предварительно синтезированные нанонити диоксида титана были добавлены в мезопористый функциональный слой двумя способами: аморфные нанонити (без предварительного отжига) были добавлены в пасту и уже после функциональный слой формировался при 500, предварительно отожженные нанонити при 700 замешивались в пасту и далее слой формировался стандартным способом.

НН, отожженные при 700 имеют более высокую степень кристалличности, чем НН после отжига при 500, но меньшую удельную площадь, что может сказаться на морфологии конечной пленки и как следствие этого на степень заполнения функционального слоя красителем. Также в оба вида ФА были добавлены НЧ кремния, имеющего размеры в десятки нм как в предыдущем эксперименте. Схема модифицирования представлена на рисунке 4.30

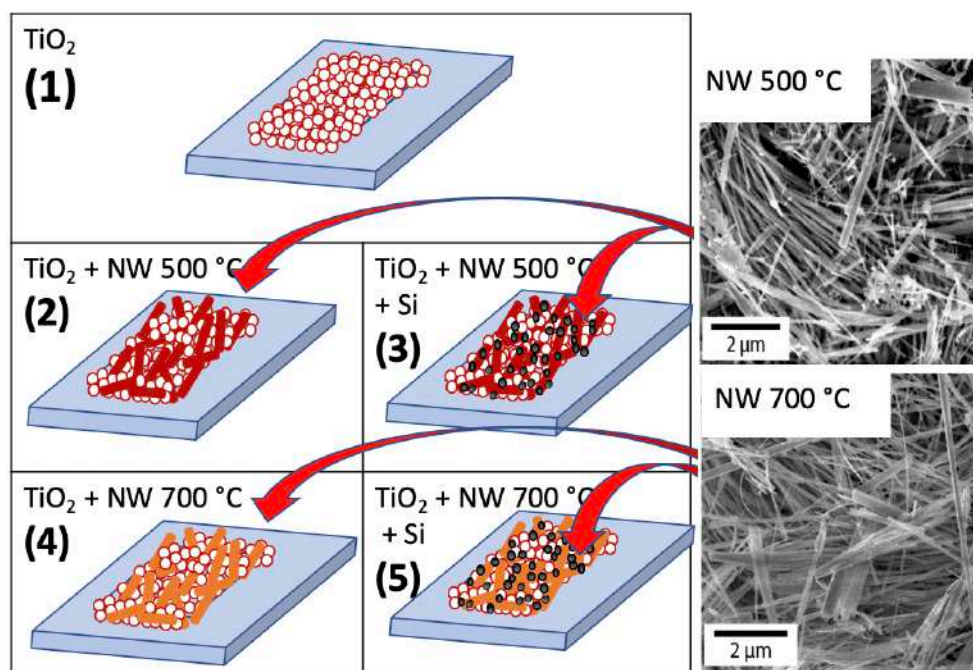


Рисунок 4.30. Схема методов модифицирования фотоанодов. 2, 3 – внедрение аморфных нанонитей с последующим отжигом вместе с пастой диоксида титана. 4,5 – внедрение предварительно закристаллизованных нанонитей. 3,5 – комбинация методов – помимо добавления нанонитей, реализовано внедрение НЧ кремния, как в предыдущем разделе.

В рамках первичной оценки, были получены оптические спектры поглощения ФА для оценки количества загрузки красителя.

Количество красителя оценивалось по следующей методике:

- Нанесение 50 μL раствора красителя известной концентрации на фотоанод (референс).
- Запись спектров поглощения референса и образцов после 24 ч сенсбилизации (рисунок 4.31).
- Расчёт интегралов под кривыми в диапазоне поглощения красителя.
- Загрузка рассчитывалась по соотношению интегралов относительно эталона с известным количеством красителя.

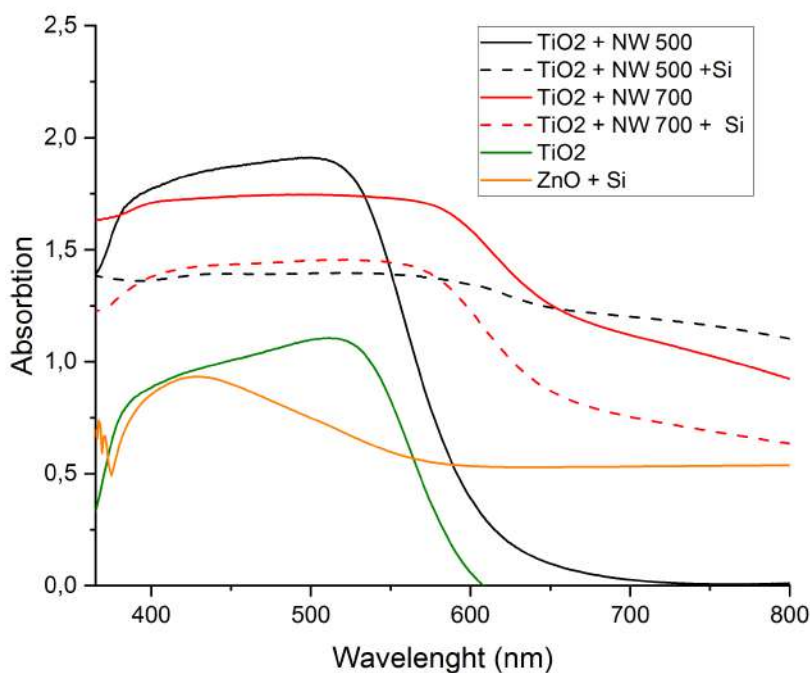


Рисунок 4.31. Спектры оптического поглощения для полученных фотоанодов

Результаты приведены на рисунке 4.32

Структура полупроводника	Количество красителя моль/см ²
<u>TiO₂</u>	3,4 • 10 ⁻⁸
TiO₂ + NW 500 °C	6,64 • 10 ⁻⁸
TiO₂ + NW 500 °C + Si	1,7 • 10 ⁻⁸
TiO₂ + NW 700 °C	3,12 • 10 ⁻⁸
TiO₂ + NW 700 °C + Si	2,44 • 10 ⁻⁸
Nanoparticles/Nanowires + N719 + AC [Materials, 2021]	3,37 • 10 ⁻⁸

Рисунок 4.32. Количество красителя, сорбированного на различные функциональные слои.

Максимальная загрузка красителя наблюдается у слоя TiO₂ + NW 500 °C, что может быть связано с высокой удельной поверхностью или оптимальной пористостью. Модификация слоёв кремнием (Si) уменьшает количество адсорбированного красителя во всех случаях. Это может указывать на снижение доступности активных центров или изменение поверхности TiO₂.

Для оценки эффективности фотопреобразования, были выбраны следующие образцы ФА:

1. TiO₂ + NW 500 °C + IS4

Толстая пленка (10-15мкм) с нанонитями диоксида титана, полученная путем замешивания пасты диоксида титана с аморфными нанонитями с последующим отжигом при 450-500 °C

2. TiO₂ + NW 500 °C + Si + IS4

Образец, аналогичный образцу 1. Но с внедрением наночастиц кремния – десятки нм диаметром.

3. TiO₂ пленка диоксида титана для сравнения, реперный образец
4. TiO₂ + NW 700 °C + IS4

Толстая пленка (10-15мкм) с нанонитями диоксида титана, полученная путем замешивания предварительно отожженных при 700 °С нанонитей.

5. $\text{TiO}_2 + \text{NW } 700 \text{ }^\circ\text{C} + \text{Si} + \text{IS4}$

Образец, аналогичный образцу 4. Но с внедрением наночастиц кремния – десятки нм диаметром.

Результаты электрохимических измерений представлены на рисунках 4.33-4.36.

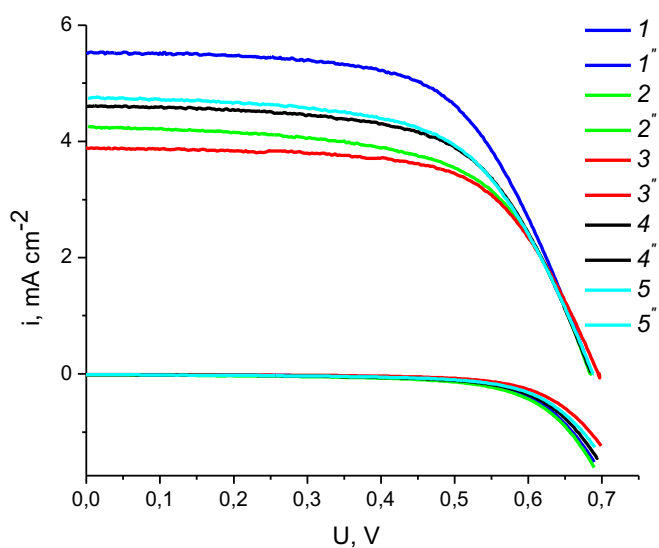


Рис.4.33 ВАХ фотоанодов 1-5 при освещении имитатором солнечного света, мощностью 100mW (1- 5) и в темноте (1' - 5'). Раствор 0.5MLiI+0.05I₂ в АН.

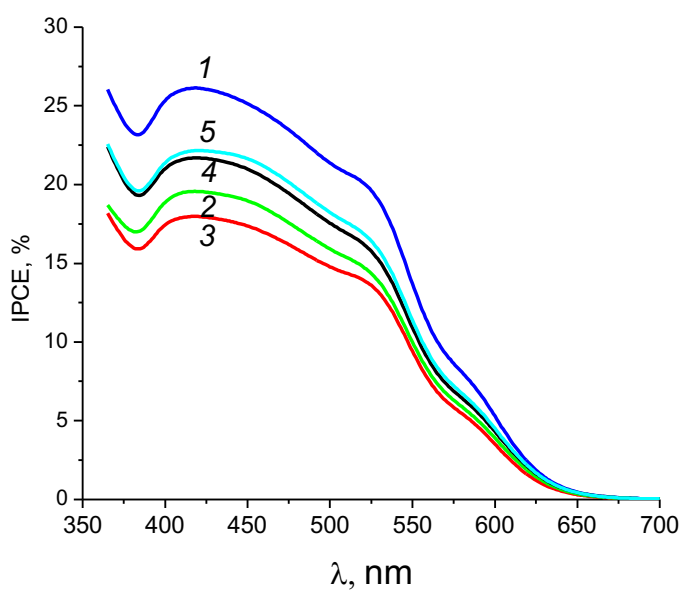


Рис.4.34 IPCE% фотоанодов 1-5 при освещении монохроматическим светом с различной длиной волны. Раствор $0.5M LiI + 0.05I_2$ в АН.

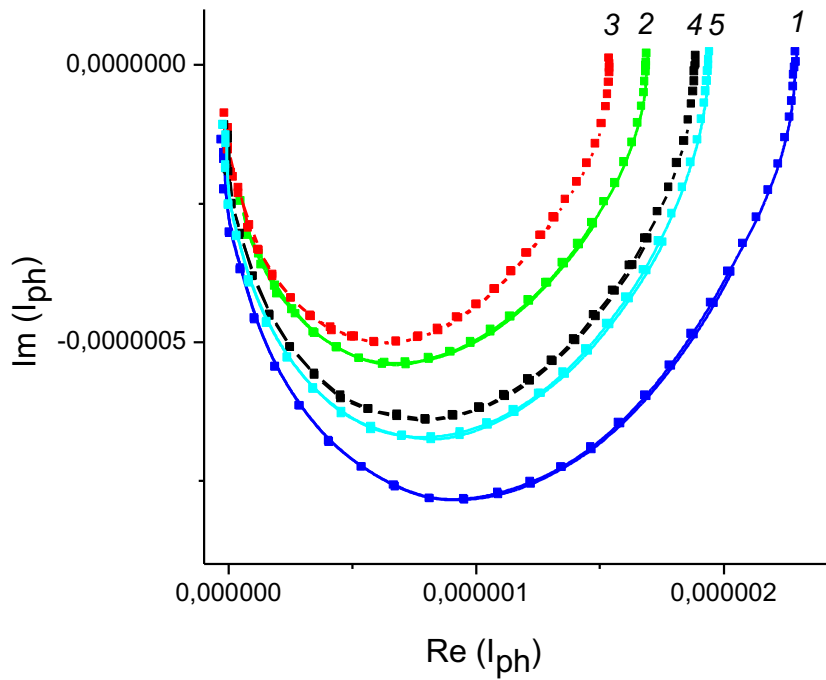


Рис.4.35 МФТС для фотоанодов 1-5 в $0.5M LiI + 0.05I_2$ в АН. Освещение монохроматическим светом длиной волны 453 нм, мощность 23 мВт.

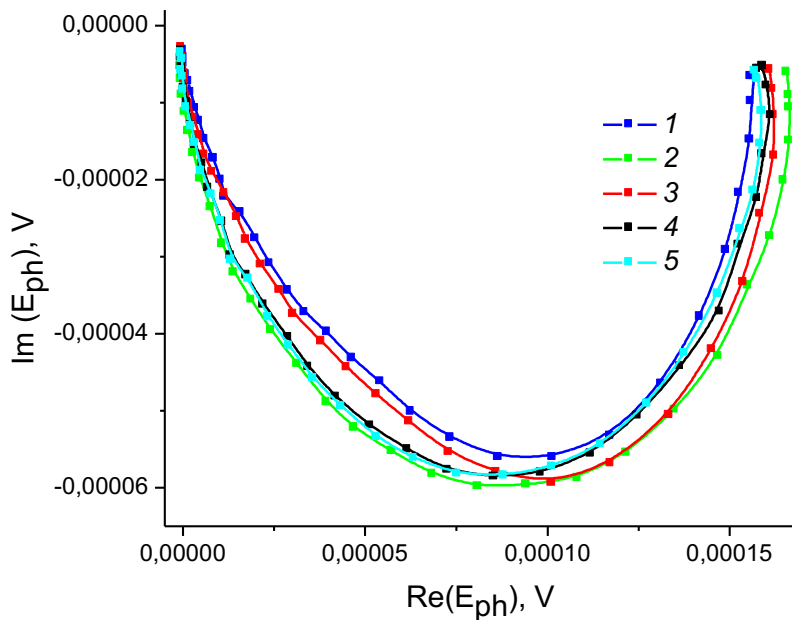


Рис.4.36. МФЭС для фотоанодов 1-5 в $0.5M LiI + 0.05I_2$ в АН. Освещение монохроматическим светом длиной волны 453 нм, мощность 23 мВт.

Все фотоаноды с добавками (нанонити диоксида титана и Si) (1,2,4,5) имеют более высокие характеристики по сравнению с реперным образцом 3 (без добавок). Самые лучшие характеристики имеет образец 1 полученный путем замешивания пасты диоксида титана с аморфными нанонитями диоксида титана с последующим отжигом при 450-500 °С. КПД этого образца на 40% выше, по сравнению с реперным фотоанодом. Возможно это связано с улучшенным контактом и более равномерным распределением нанонитей диоксида титана внутри TiO₂ слоя с последующей их кристаллизацией при 450-500 °С. Образец 1 имеет повышенное значение времени жизни электрона и минимальное транзитное время, что обеспечивает высокую эффективность сбора электронов. Другие комбинации добавок немного понижают эффективность сбора электронов.

Таблица 9. Основные фотоэлектрохимические характеристики фотоанодов 1-6, значения рассчитаны по формулам 7-9.

ФА	U _{хх} , В	I _{кз} , mA/cm ²	FF (%)	PCE (%)	τ _п , мс	τ, мс	η
(1) TiO ₂ + NW 500 °С + IS4	0.69	5.55	59	2.25	1.04	19.6	0.95
(2) TiO ₂ + NW 500 °С + Si + IS4	0.69	4.25	59	1.73	1.05	8.0	0.87
(3) TiO ₂	0.696	3.9	60	1.6	1.3	19.6	0.93
(4) TiO ₂ + NW 700 °С + IS4	0.69	4.6	60	1.9	1.17	8.0	0.86
(5) TiO ₂ + NW 700 °С + Si + IS4	0.69	4.75	59	1.93	1.04	8.0	0.87
(6) ZnO + Si + IS4	0.64	1.3	43	0.36	1.63	19.6	0.91

Для достижения большего эффекта по увеличению эффективности, была сделана следующая серия образцов, на основе результатов предыдущего модифицирования. Была осуществлена расширенная серия по модифицированию ФА нанонитями диоксида титана. Аморфные нанонити (без предварительного отжига) добавлялись в пасту TiO₂ (0,5, 1, 5 и 10 % масс) и использовались для получения функционального слоя.

Морфология поверхности полученных наноструктурированных слоёв была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.37). Установлено, что введение нанонитей оказывает существенное влияние на микроструктуру слоя, степень его однородности и характер распределения пор.

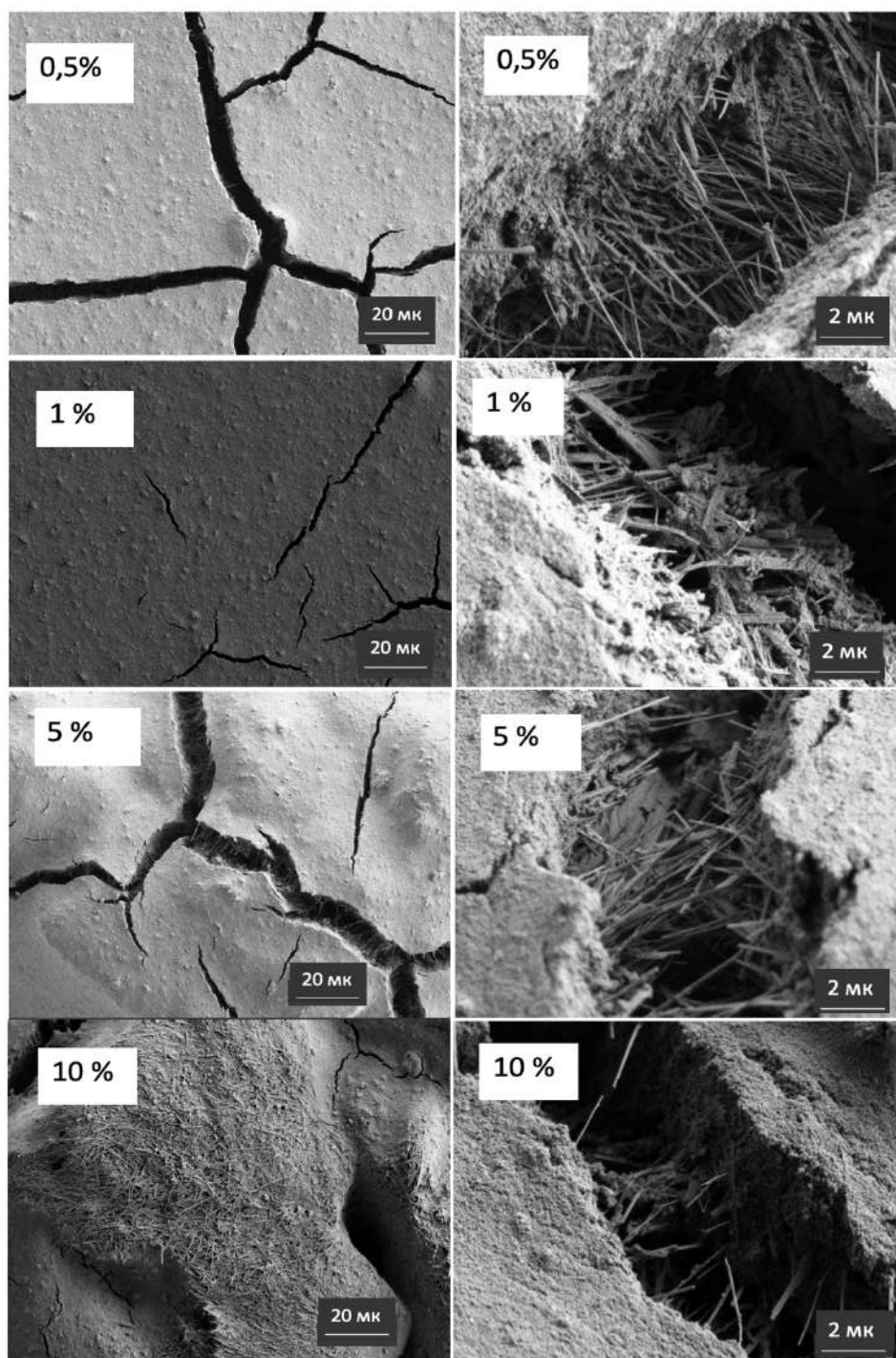


Рисунок 4.37. РЭМ снимки поверхности фотоанодов с разным процентом содержания нанонитей TiO_2 .

По данным РЭМ можно сделать выводы, что при низком содержании нанонитей (0,5 %) в структуре слоя сохраняются выраженные трещины, при этом количество одномерной нанофазы оказывается недостаточным для формирования непрерывных проводящих путей. При концентрации нанонитей около 1 % наблюдается эффективное заполнение дефектов и формирование более однородной и связной наноструктуры. При высоких концентрациях нанонитей (5–10 %) отмечается их агрегация и выход на поверхность слоя, что может привести к ухудшению электротранспортных свойств материала и снижению эффективности фотопреобразования.

Для более углубленного изучения морфологии поверхности, пленки были исследованы методом АСМ (рисунок 4.38).

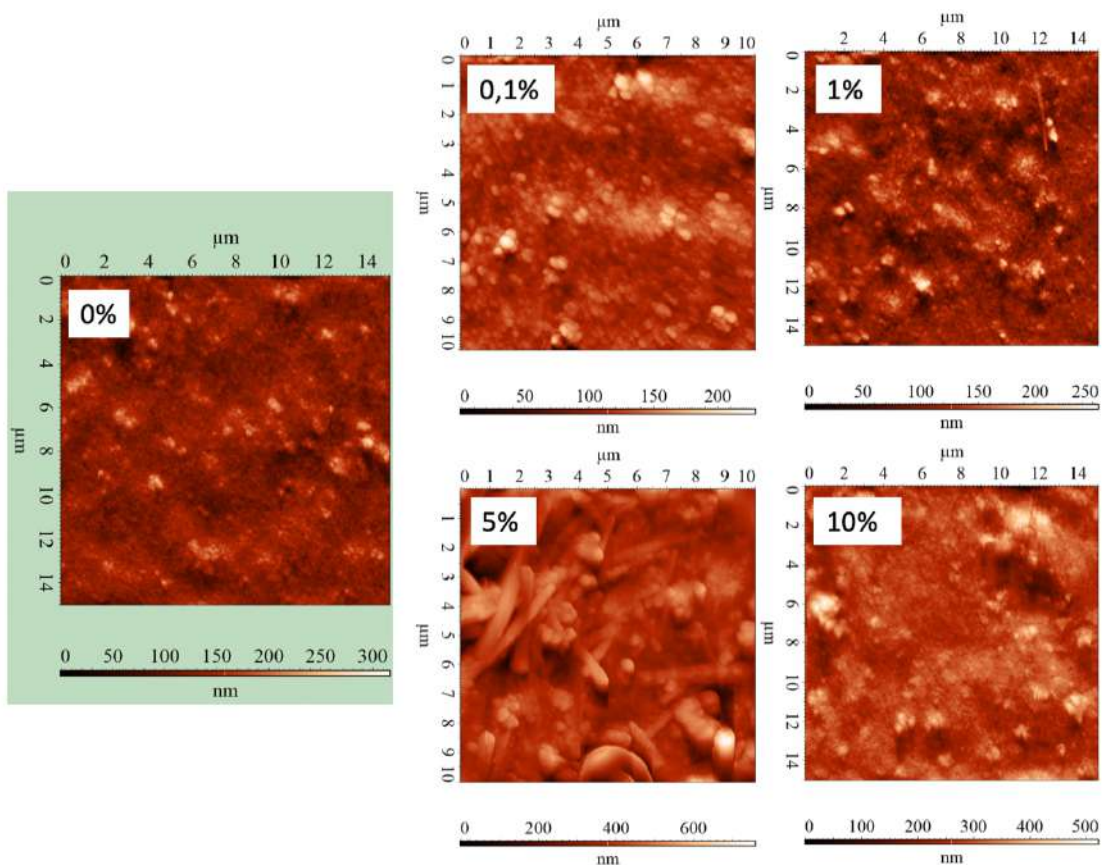


Рисунок 4.38. АСМ снимки поверхности фотоанодов с разным процентом содержания нанонитей TiO_2 .

Показано, что субстрат в виде пленки диоксида титана по результатам АСМ образован наночастицами размером 18-25 нм. Средняя квадратическая шероховатость R_q данной пленки составила 25 нм. Образцы с нанонитями

TiO₂ обладают более высокими значениями Rq, приведенными в таблице. Для образцов с теоретическим содержанием 1%, 5%, 10% одномерных структур диоксида титана были обнаружены нанонити с шириной 73-95 нм и длинами более 1 мкм (в некоторых случаях не менее 4 мкм). В случае же 0,1% нанонитей на поверхности пленок не было найдено. В случае образца с 5% нанонитей исследование методом АСМ было затруднено – наблюдалось постоянное залипание зонда, поэтому, в отличие от 1% и 10%, не удалось оценить приблизительное количество нанонитей на поверхности; была проведена запись на краях данной пленки, где были обнаружены одномерные структуры длины более 1 мкм, шириной 300-400 нм – вероятно, пучки нанонитей. Такая картина, однако наблюдается на краях только этого образца.

Таблица 10. Оценка шероховатости поверхности фотоанодов с разным процентом содержания нанонитей TiO₂.

Содержание нанонитей, %	Rq, нм	Количество нанонитей на поверхности, см ²
0	25	Отсутствуют
0,1	33	Не обнаружены
1	31	3,8•10 ⁵
5	35	Нет данных
10	39	2,5•10 ⁶

Для оценки функциональных свойств полученных материалов фотоаноды сенсibilizировали органическим красителем IS4 и проводили электрохимические и фотоэлектрические измерения (рисунки 4.35-4.38).

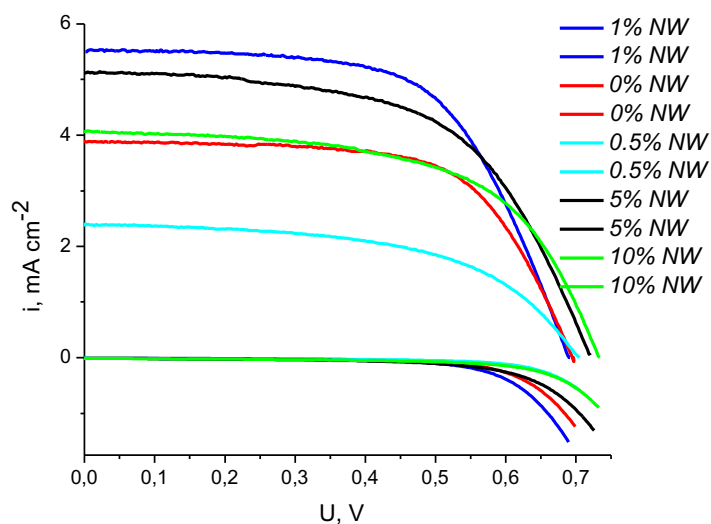


Рис.4.39. ВАХ фотоанодов с различным содержанием NW при освещении имитатором солнечного света, мощностью 100mW (1- 5) и в темноте (1' - 5'). Раствор 0.5M LiI+0.05I₂ в АН.

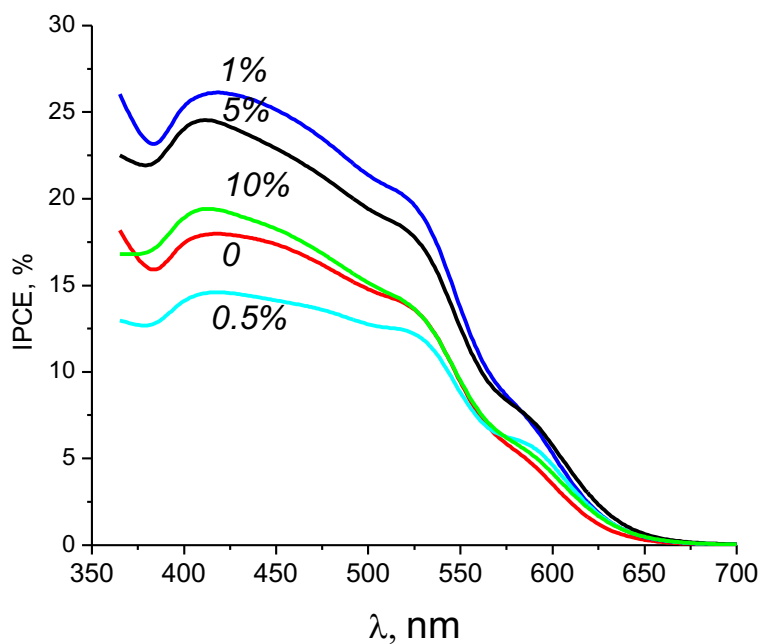


Рис.4.40. IPCE% фотоанодов с различным содержанием NW при освещении монохроматическим светом с различной длиной волны. Раствор 0.5M LiI+0.05I₂ в АН.

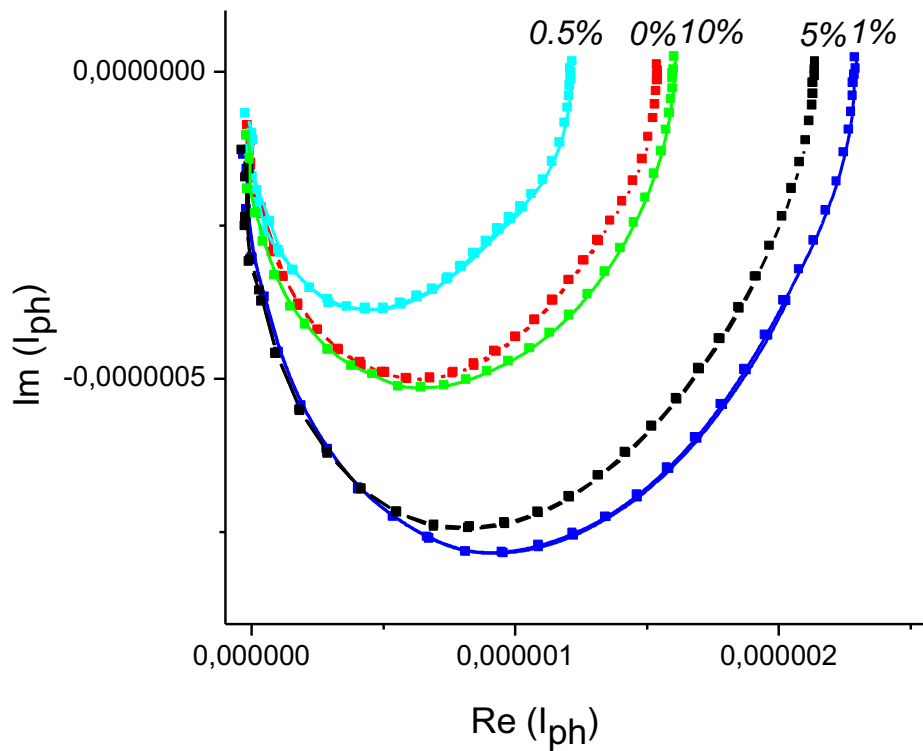


Рис.4.41. МФТС для фотоанодов с различным содержанием NW в $0.5MLiI+0.05I_2$ в АН. Освещение монохроматическим светом длиной волны 453 nm , мощность 23 mW .

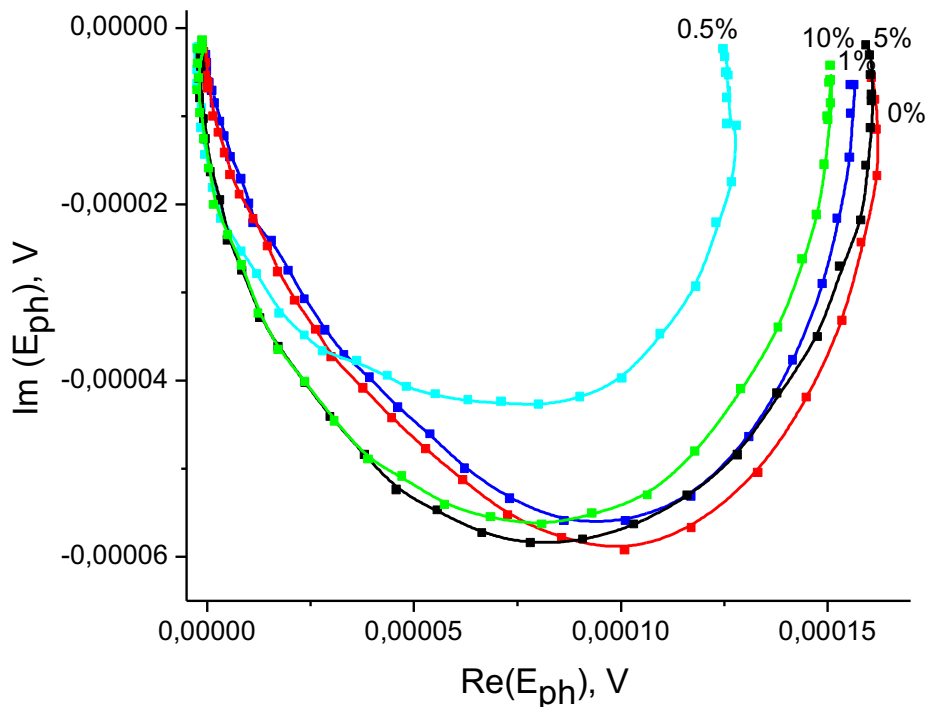


Рис.4.42. МФЭС для фотоанодов с различным содержанием NW в $0.5MLiI+0.05I_2$ в АН. Освещение монохроматическим светом длиной волны 453 nm , мощность 23 mW .

Таблица 11. Основные фотоэлектрохимические характеристики фотоанодов с различным % содержанием нанонитей, рассчитанные по формулам 7-9.

Фотоанод	U_{xx} , В	$I_{кз}$, mA/cm ²	FF (%)	PCE(%)	τ_p , ms	τ , ms	η
TiO ₂	0.696	3.9	60	1.6	1.3	16.5	0.92
TiO ₂ + NW 500 °C 0.5% + IS4	0.7	2.4	54	0.91	1.17	10.7	0.89
TiO ₂ + NW 500 °C 1% + IS4	0.693	5.55	59	2.25	1.04	16.5	0.94
TiO ₂ + NW 500 °C 5% + IS4	0.72	5.14	56	2.05	0.94	8.0	0.88
TiO ₂ + NW 500 °C 10% + IS4	0.73	4.1	56	1.7	0.94	8.0	0.88

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание нанонитей TiO₂ является критическим параметром, определяющим функциональные характеристики наноструктурированного слоя. Максимальное улучшение параметров фотопреобразования наблюдается при содержании нанонитей порядка 1 %, при этом эффективность фотопреобразования возрастает приблизительно на 40 % по сравнению с немодифицированным слоем. Дальнейшее увеличение концентрации нанонитей сопровождается сокращением транзитного времени электронов, однако одновременно приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда, что свидетельствует об усилении рекомбинационных процессов.

4.4. Обсуждение результатов и перспективы практического применения ССЭ

Были исследованы оптические свойства красителей. Показано, что максимальная интенсивность поглощения исследуемых красителей IS1–10 в видимой области при 400–610 нм (рисунок 4.4). Красные же смещения максимума поглощения и флуоресценции для 5-(метилен)барбитуровых

красителей IS6–10 составляют примерно 56 нм по сравнению с 2-цианоакриловым красителем IS1–5 соответственно. Таким образом, можно предположить, что электроноакцепторная способность звена 5-(метилден)барбитуровой кислоты сильнее, чем у 2-цианоакриловой кислоты. Так как характер спектра поглощения связан с внутримолекулярным переносом заряда (донор- π -акцептор) с донорной части к акцепторной. И максимумы спектров в случае красителей IS6–10, благодаря своему смещению в более длинноволновую область, находятся ближе к максимуму излучения солнечного света (рисунок 4.3). Все красители имеют высокий коэффициент молярной экстинкции: от 40,200 (IS3) до 59,600 (IS10). Это свидетельствует о том, что синтезированные красители на основе тиено[3,2-*b*]индола потенциально пригодны для применения их в устройствах ССЭ.

При более углубленном предварительном исследовании красителей для ССЭ, нужно было проверить, как краситель взаимодействует с полупроводниковым слоем, для этого были исследованы данные по диэлектрической проницаемости. Было отмечено, что для красителя IS5 отмечается лишь более быстрое убывание величины ϵ' с ростом частоты, а в случае красителя IS10, мы видим сохранение значения действительной компоненты поляризации на низких частотах и только после роста с увеличением частоты, то есть в этом диапазоне система лучше накапливает энергию внешнего электрического поля. Можно сделать вывод, что краситель, несущий в своей молекуле 5-(метилден)барбитуровую кислоту в качестве якорной группы, вносит большее изменение в диэлектрические свойства системы, что косвенно говорит о его лучшей способности встроиться в материал матрицы (пористой пленки диоксида титана). внесение органического красителя в матрицу диоксида титана влияет на его диэлектрические свойства. А именно, вносят вклад в диполь-дипольное взаимодействие, чем уменьшают значения диэлектрической проницаемости на всех частотах, по сравнению с чистым материалом, что может повлиять на собственную емкость конечного устройства ССЭ. Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса

диэлектрических потерь также зависят и от типа красителя, внесенного в систему, что говорит о возможности варьировать свойства композитного материала, путем добавления красителей разных составов и влиять на эффективность и долговечность работы конечного устройства. Оба красителя вносят вклад в изменение диэлектрических свойств из-за более плотной упаковки материала в присутствие молекул красителя. По полученным данным, можно сделать вывод, что краситель, несущий в своей молекуле 5-(метилден)барбитуровую кислоту, вносит большее изменение в диэлектрические свойства системы, чем краситель с 2-цианоакриловой кислотой, в качестве якорной группы, что косвенно говорит о его лучшей способности встроиться в материал матрицы (пористой пленки диоксида титана), не только физически, путем проникновения в поры, но и химически, более радикально изменяя характеристики композита. Предложенный в работе метод измерений может быть использован для оценки совместимости красителя и полупроводникового функционального материала для применения их совместно в качестве композитного материала в ССЭ.

По результатам электрохимических измерений, когда свет выключается, потенциал фотоанода IS4 медленнее релаксирует к темному потенциалу по сравнению с IS9, что говорит о большем времени жизни электронов.

Не наблюдается явной зависимости значения τ_n от природы красителя, в отличие от времени жизни электрона, которое заметно увеличивается при переходе от IS9 к IS1-5. Из таблицы также видно, что время жизни электронов в случае IS 1-5 в 20-30 раз превышает соответствующее время переноса электрона, что обеспечивает эффективность сбора электронов около 95-97%.

Рассчитанные значения l для фотоанодов на основе красителей IS 1-5 оказались равными 4-6 мкм. Таким образом, значение l составляет примерно половину толщины активного слоя фотоанодов. Это является дополнительным доказательством того, что при работе фотоанодов с сенситизаторами IS1-5 электроны могут эффективно собираться на электроде до их рекомбинации.

Таким образом, можно сделать вывод, что закрепление красителя IS4 на поверхности TiO_2 происходит через карбоксилатную группу и имеет характер химической адсорбции. В то время как полосы для красителя IS9 после адсорбции были немного смещены в районе $5-10 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с неадсорбированным порошком красителя. Это изменение можно отнести к физическим взаимодействиям на поверхности TiO_2 .

Основной спектральный диапазон работы фотоанодов, сенсibilизированных красителями IS1-5 и IS9, лежит в диапазоне длин волн 365-650 нм. Максимальные значения IPCE для всех фотоанодов наблюдаются в диапазоне 450-470 нм.

Общая эффективность ССЭ на основе красителей IS 1-5, содержащих 2-цианоакриловую кислоту в качестве акцепторной группы, была выше, чем у устройств, созданных с использованием красителей IS 6-10, содержащих 5-(метилен)барбитуровую кислоту в качестве акцепторной группы, что согласуется с результатами, описанными выше. ССЭ на основе IS4 продемонстрировал самый высокий PCE 3,02% среди этих красителей IS 1-10 ($J_{sc} = 7,59 \text{ мА см}^{-2}$, $V_{oc} = 0,62 \text{ В}$ и $FF = 0,64$), достигая * 60% от стандартной ячейки на основе N719.

Во всем спектральном диапазоне значения IPCE для фотоанодов на основе красителей IS1-5 в 5-6 раз выше, чем для IS9. Данные IPCE соответствуют основным характеристикам ток-напряжение. На спектр IPCE одновременно влияют несколько факторов: эффективность сбора света, инжекция электронов и эффективность сбора носителей. В случае IS1-5, благодаря наличию 2-цианоакриловой кислоты в качестве акцепторно-якорной группы, молекулы красителя надежно хемосорбируются на поверхности TiO_2 , что обеспечивает высокую поверхностную концентрацию молекул красителя и эффективное поглощение света фотоанодом. По-видимому, 5-(метилен)барбитуровая кислота в составе молекул серии красителей IS6-9 не является подходящей якорной группой, так как не может обеспечить хорошую адсорбцию этого красителя на поверхности TiO_2 . В

результате молекулы красителя связываются с поверхностью мезопористого слоя диоксида титана только за счет физической адсорбции. Это приводит к снижению концентрации красителя на единицу поверхности функционального полупроводникового слоя и, как следствие, к недостаточно эффективному поглощению света фотоанодом. Наличие акцепторно-якорной группы 5-(метилен)барбитуровой кислоты в красителе IS9 также может препятствовать инжекции электронов.

Подводя итог, можно сделать вывод, что несмотря на более высокие оптические характеристики красителей IS6-10, у которых в качестве якорной группы присутствует 5-(метилен)барбитуровая кислота, лучшую эффективность преобразования света в устройствах демонстрируют красители IS 1-5, несущие 2-цианоакриловую кислоту в качестве якорной группы, 2,25–3,02% по сравнению с 0,20–0,32%. Показано, что такое различие связано с тем, что в случае 5-(метилен)барбитуровой кислоты, краситель связывается с поверхностью активного полупроводникового слоя лишь физически, когда в случае наличия 2-цианоакриловой кислоты в качестве якорного фрагмента в молекуле красителя, мы наблюдаем и хемосорбцию. Учитывая различие оптических свойств красителей, перспективным способом улучшения их свойств может стать дальнейшая модификация структуры акцепторной части 5-(метилен)барбитуровой кислоты путем добавления функциональных заместителей с хорошей “якорной” функцией, например, карбоксильной группы –COOH.

Изменение температуры (в режиме включенного освещения, без воздействия циклов влажности и освещения) оказывает влияние на значение тока короткого замыкания, изготовленных ССЭ на основе IS 4, в районе температуры 30°C у красителя наблюдается $J_{кз}$; в то же время, снижение температуры приводит к увеличению $U_{хх}$ и FF , и может быть объяснено увеличением скорости рекомбинации носителей заряда на фотоаноде. Изменение баланса между $U_{хх}$ и $J_{кз}$ отражается в КПД, которые варьируются от 1.91 до 3.05% при изменении температуры от 60 до -30 °C, соответственно.

Следует отметить, что эти изменения в фотоэлектрических параметрах, зафиксированные в ССЭ на основе IS 4, обратимы, что подтверждается повторным термическим циклированием (10 циклов), и указывает на отсутствие деградации красителя и других компонентов ССЭ в изученных условиях.

Изменение влажности (от 55 % до 95 %), а также ее циклическое изменение при различных температурных режимах (от 30 до 60 °С) в условиях включенного освещения (интенсивностью 1000 Вт/м²) не оказывало влияния на параметры ССЭ на основе IS 4, что свидетельствует о высоком уровне герметичности конструкции устройства.

Было установлено, что расчетное время достижения деградации ССЭ на основе IS 4 до уровня 80% составляет 320 часов (80 циклов), а расчетное время достижения деградации до уровня 50% составляет 468 часов (117 циклов).

Полученные значения времени деградации ССЭ на основе красителя IS 4 ($T_{80} \approx 320$ ч) соответствуют уровню современных сенсibilизированных солнечных элементов с жидким электролитом, для которых в литературе характерны значения T_{80} в диапазоне 100–300 ч при повышенных температурах. Таким образом, разработанные устройства демонстрируют повышенную стабильность по сравнению с классическими ССЭ и сопоставимы с улучшенными системами, в которых применяются методы герметизации и стабилизации электролита. При этом следует отметить, что проведенные испытания включали воздействие высокой влажности (до 95 %), что, в отличие от большинства литературных данных, отражает более жесткие условия эксплуатации и подчеркивает эффективность герметизации разработанных устройств. Обратимость изменений фотоэлектрических параметров при термическом циклировании дополнительно свидетельствует об отсутствии деградации красителя и электролитической системы.

Из спектров МФТС и МФЭС и рассчитанных данных (рисунок 4.25 и табл.9) следует, что модифицированные Si-НЧ фотоаноды на основе

нанокристаллического TiO_2 имеют пониженное, примерно на 20%, транзитное время (τ_{tr}), более высокий коэффициент диффузии электронов и соответственно большую диффузионную длину фотоносителей, что отражается на более высокой проводимости. Фотоанод IS Si mezo имеет также увеличенное время жизни электронов вследствие снижения рекомбинации заряда, а также повышенную эффективность сбора зарядов. Таким образом, модифицированный TiO_2 имеет повышенный коэффициент диффузии и время жизни электронов, что снижает рекомбинационные потери, и способствует увеличению эффективности (КПД).

Можно видеть, что эффективность ФА это величина, зависящая от нескольких факторов, и среди определяющих - способность материала поглощать фотоны при облучении и генерировать электроны, способные дойти до внешнего электрода, которые при этом не будут рекомбинировать. Вышеприведенные экспериментальные результаты показывают, что модификация TiO_2 кремниевыми наночастицами была продемонстрирована как перспективный подход для повышения эффективности фотовольтаических устройств. Несмотря на то, что кремниевые наночастицы никак не закрепляются на поверхности фотоанода, достаточное количество частиц закрепляется в трещинах и порах поверхности TiO_2 . Эти кремниевые наночастицы, скрытые в рельефе TiO_2 , все же способны повышать эффективность фотоанода. Можно заключить, что включение крупных кремниевых частиц на поверхности не способствует увеличению эффективности, так как они не могут быть достаточно зафиксированы. Основное влияние на улучшение работы солнечных элементов оказывают именно частицы размером около 100 нм, заполняющие трещины в функциональном слое фотоанода.

Модифицирование мезопористого слоя TiO_2 нанонитями приводит к комплексному изменению морфологии и электронных свойств фотоанода. Установлено, что введение одномерных наноструктур способствует

формированию дополнительных путей транспорта электронов, что снижает вероятность их захвата ловушками и повышает эффективность сбора заряда. Наиболее значительный эффект наблюдается при использовании аморфных нанонитей с последующей кристаллизацией в составе функционального слоя. В этом случае достигается более равномерное распределение нанонитей и улучшенный межфазный контакт между частицами TiO_2 , что приводит к увеличению времени жизни носителей заряда и снижению транзитного времени. Показано, что существует оптимальная концентрация нанонитей (~1 мас.%), при которой достигается баланс между увеличением проводящих путей и сохранением развитой поверхности для адсорбции красителя. При превышении концентрации же наблюдается агрегация нанонитей, ухудшение пористой структуры и усиление рекомбинационных процессов.

Практическая значимость результатов заключается в возможности повышения эффективности сенсibilизированных солнечных элементов без усложнения технологии их изготовления, поскольку модификация реализуется на стадии приготовления пасты и совместима с существующими методами формирования фотоанодов. Перспективным направлением является дальнейшая оптимизация морфологии одномерных структур, а также разработка композитных систем с контролируемым распределением нанонитей для минимизации рекомбинации и повышения стабильности устройств.

Выводы к главе 4.

Исследование оптических свойств красителей показало, что максимальная интенсивность поглощения исследуемых красителей IS1–10 лежит в видимой области при 400–610 нм. Красители IS6–10 с 5-(метилен)барбитуровой кислотой в качестве акцепторной группы продемонстрировали красное смещение максимума поглощения и флуоресценции примерно на 56 нм по сравнению с красителями IS1–5 с 2-

цианоакриловой кислотой. Это позволяет предположить, что электроноакцепторная способность 5-(метилен)барбитуровой кислоты выше, чем у 2-цианоакриловой кислоты. Важно, что красители IS6–10, благодаря смещению спектров в более длинноволновую область, ближе к максимуму излучения солнечного света.

Все исследуемые красители обладают высоким коэффициентом молярной экстинкции, что указывает на их потенциальную пригодность для использования в устройствах солнечных элементов с сенсбилизацией (ССЭ). На основе данных диэлькометрии сделан вывод, что краситель IS10, содержащий 5-(метилен)барбитуровую кислоту, оказывает большее влияние на диэлектрические свойства системы по сравнению с IS5, содержащим 2-цианоакриловую кислоту. Это свидетельствует о лучшей способности 5-(метилен)барбитуровой кислоты интегрироваться в матрицу пористого слоя диоксида титана.

Электрохимические исследования показали, что фотоаноды с красителями IS1–5 демонстрируют большее время жизни электронов по сравнению с IS9, что связано с надежной хемосорбцией на поверхности TiO₂. Максимальные значения IPCE для всех фотоанодов наблюдаются в диапазоне 450–470 нм, причем для красителей IS1–5 значения IPCE значительно выше, чем для IS9.

Таким образом, несмотря на лучшие оптические свойства красителей IS6–10, красители IS1–5 обеспечивают более высокую эффективность преобразования света благодаря хемосорбции. Это делает их более перспективными для применения в ССЭ. Тем не менее, для улучшения свойств красителей с 5-(метилен)барбитуровой кислотой необходима дальнейшая модификация структуры акцепторной части. На основании проведенных исследований сделан вывод, что красители IS1–5 с 2-цианоакриловой

кислотой являются более перспективными для использования в ССЭ, чем красители IS6–10 с 5-(метилен)барбитуровой кислотой.

Установлено, что сенсibilизированные солнечные элементы на основе красителя IS 4 демонстрируют стабильные фотоэлектрические характеристики в широком диапазоне температур ($-30...+60$ °C) и влажности (55–95 %), при этом наблюдаемые изменения параметров носят обратимый характер и обусловлены перераспределением процессов генерации и рекомбинации носителей заряда. Показано, что устройства обладают высокой герметичностью и устойчивостью к воздействию внешних факторов, а также характеризуются предсказуемой деградацией с временем достижения 80 % и 50 % от начального КПД, равным 320 и 468 часам соответственно, что подтверждает перспективность их практического применения.

Модифицирование TiO_2 кремниевыми наночастицами показала перспективность данного подхода для повышения эффективности фотоанодов. Кремниевые наночастицы, зафиксированные в трещинах и порах поверхности TiO_2 , способствуют снижению рекомбинационных потерь и увеличению КПД. Основной вклад в улучшение эффективности вносят наночастицы размером около 100 нм.

Показано, что введение нанонитей TiO_2 в мезопористый слой является эффективным способом повышения фотоэлектрохимических характеристик сенсibilизированных солнечных элементов. Установлено, что способ введения нанонитей оказывает существенное влияние на свойства фотоанода. Наилучшие результаты достигаются при использовании аморфных нанонитей с последующим отжигом в составе слоя, что обеспечивает их равномерное распределение и формирование эффективных путей транспорта электронов. Определено, что содержание нанонитей является критическим параметром. Максимальная эффективность фотопреобразования достигается при

концентрации порядка 1 мас.%, при которой наблюдается увеличение КПД на ~40% по сравнению с немодифицированным слоем.

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования одномерных наноструктур для управления транспортом заряда в мезопористых полупроводниковых слоях.

Заключение

В работе были изучены и разработаны подходы к созданию ССЭ на основе различных материалов и их модификаций. В ходе работы были использованы как стандартные, так и оригинальные методы анализа структуры и свойств синтезированных материалов, включая разработку нового оборудования и протоколов для оценки деградации устройств.

В результате проведенного исследования разработаны методы модификации полупроводникового слоя в ССЭ, направленные на повышение эффективности и стабильности устройств, сенсibilизированных новыми органическими красителями на основе тиено[3,2-*b*]индола. Показано, что модификация слоя TiO_2 наночастицами кремния субмикронного размера приводит к увеличению эффективности фотопреобразования. Установлено влияние замены якорной группы в молекуле красителя на эффективность ССЭ и выявлены корреляции между составом, структурой и свойствами молекул красителей. В частности, красители с 2-цианоакриловой кислотой показали более высокую эффективность по сравнению с красителями с 5-(метилден)барбитуровой кислотой в составе. В работе были проведены предварительные исследования по созданию конструкций гибких солнечных элементов, однако, дальнейшая оптимизация требует применения гибких подложек и электродов, а также разработки методов нанесения тонких слоев при низких температурах.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для разработки портативных электронных устройств и интерьерно-

интегрированных фотоэлектрических систем, поскольку предложенные решения позволяют создавать более эффективные и стабильные сенсibilизированные солнечные элементы с использованием доступных и недорогих материалов. Установленные механизмы и количественные характеристики деградации в ходе климатических испытаний позволяют оптимизировать условия эксплуатации и повысить долговечность разработанных устройств. Дальнейшие исследования целесообразно направить на масштабирование предложенных методов модификации и оптимизацию составов красителей для достижения еще более высоких значений эффективности и стабильности сенсibilизированных солнечных элементов и на создание полностью гибких конструкций, включая подложки и электроды, а также разработку материалов, адаптированных для использования в гибких устройствах.

Выводы

1. Установлены особенности модифицирования анодных материалов (нанокристаллических слоев TiO_2) для сенсibilизированных солнечных элементов и их влияние на структурные и фотоэлектрохимические свойства устройств. Показано, что добавление наночастиц кремния в матрицу TiO_2 обеспечивает увеличение КПД на 13 % относительно немодифицированного анодного слоя за счет уменьшения времени транспорта электронов на 20 %, увеличения коэффициента диффузии носителей заряда и снижения рекомбинационных потерь. Установлено, что использование композитного фотоанода на основе нанокристаллического TiO_2 , модифицированного нанонитями аналогичного состава, приводит к повышению КПД на 40 % относительно немодифицированного фотоанода вследствие роста плотности фототока.

2. Установлен механизм связывания молекул красителя с поверхностью нанокристаллического TiO_2 . Химическое связывание молекулы красителя, содержащей 2-цианоакриловую кислоту, с поверхностью TiO_2 происходит через карбоксильную группу, что снижает рекомбинационные потери, что обеспечивает более высокую эффективность в сенсibilизированном солнечном элементе с нанокристаллическим слоем TiO_2 по сравнению с красителями с 5-(метилден)барбитуровой кислотой в составе молекулы (КПД 3,06 % и 0,32 % соответственно).

3. Показано, что время жизни электронов в случае красителя с 2-цианоакриловой кислотой в качестве якорной группы в 20-30 раз превышает соответствующее время переноса электрона, что обеспечивает эффективность сбора электронов около 97 %.

4. Определена устойчивость материалов в составе сенсibilизированных солнечных элементов к климатическим воздействиям (влажности, температуре, освещению) как по отдельности, так и интегрально, имитируя реальные условия эксплуатации. Установлено, что для достижения уровня деградации (снижения КПД) до 80 % от первоначального значения требуется

80 циклов, включающих изменение температуры от -60 до +55 °C (3 часа, освещение/темнота).

Список литературы

1. R. F. Lusch, St. L. Vargo, T. Hammervoll, Service provision for co-creation of value: insights from exchange-and production economy perspectives // *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.*, 2014, v 44, № 1-2, P. 155–168, DOI: 10.1108/IJPDLM-02-2013-0024.
2. J. Potocnik, Renewable energy sources and the realities of setting an energy agenda // *Science*, 2007, № 315(5813), P. 810–811, DOI: 10.1126/science.1139086. PMID: 17289990.
3. I Mohammadi, F. Zeraatpisheh, E. Ashiri, K. Abdi, Solvothermal synthesis of g-C₃N₄ and ZnO nanoparticles on TiO₂ nanotube as photoanode in DSSC // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, v 45, № 38, P. 18831–18839, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.277.
4. W. Wang, H. Yuan, J. Xie, D. Xu, X. Chen, Y. He, T. Zhang, Z. Chen, Y. Zhang, H. Shen, Enhanced efficiency of large-area dye-sensitized solar cells by light-scattering effect using multilayer TiO₂photoanodes // *Mater. Res. Bull.*, 2018, v 100, P. 434–439, DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.12.032.
5. Z. D. Mahmoudabadi, E. Eslami, M. Narimisa, Synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite via plasma liquid interactions: Improved performance as photoanode in dye-sensitized solar cell // *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, v 529, P. 538–546, DOI: 10.1016/j.jcis.2018.06.048.
6. H. Jaafar, Z. A. Ahmad and M. F. Ain, Effect of Nb-doped TiO₂ photoanode using solid state method with E. conferta as sensitizer on the performance of dye sensitized solar cell // *Optik*, 2017, v 144, P. 91–101, DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.06.097.
7. E. L. Akman, Enhanced photovoltaic performance and stability of dye-sensitized solar cells by utilizing manganese-doped ZnO photoanode with europium

compact layer // *J. Mol. Liq.*, 2020, V 317, P. 114-223, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114223.

8. A. Das, R. R. Wary and R. G. Nair, Cu modified ZnO nanoflakes: An efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC) // *Solid State Sci.*, 2020, V 104, P. 106-290, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106290.

9. Y.-H. Nien, M. Rangasamy, H. Chen, H. Hsu, J. Chou, C. Lai, P. Ko, J. Chang, Investigation of Dye-Sensitized Solar Cell With Photoanode Modified by TiO₂-ZnO Nanofibers // *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 2020, v 33, № 2, P. 295–301, DOI: 10.1109/TSM.2020.2984273.

10. S. V. Tatarin, E. A. Meshcheriakova, S. A. Kozyukhin, V. V. Emets, S. I. Bezzubov, Rational design of efficient photosensitizers based on cyclometalated iridium(III) complexes with 2-arylbenzimidazole and aromatic 1,3-diketone ligands // *Dalton Transactions*, 2023. V. 52. № 44. P. 16261-16275, DOI: 10.1039/D3DT02789A

11. B. K. Korir, J. K. Kibet, S. M. Ngari, A review on the current status of dye-sensitized solar cells: Toward sustainable energy // *Energy Science & Engineering*, 2024, V 12, № 8, P. 3188-3226, DOI: 10.1002/ese3.1815.

12. K. Prajapat, M. Dhonde, K. Sahu, P. Bhojane, VVS Murty, P. M. Shirage, The evolution of organic materials for efficient dye-sensitized solar cells // *Photochemistry Reviews*, 2023, V. 55, P. 1389-5567, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2023.100586.

13. B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*, 1991, V. 353, № 6346. P. 737-740, DOI: 10.1038/353737a0.

14. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007; V. 11, № 3, P. 401–425, DOI: 10.1016/j.rser.2005.01.009.

15. Sahoo DD, Roy GS. The effects of Pt doping on the photo-reactivity of TiO₂ // *Researcher*, 2013; V 5, № 1, P. 104–107.
16. R. Nivea, V. Gunasekaran, R. Kannan, T. Sakthivel, K. Govindan, Enhanced photocatalytic efficacy of heteropolyacid pillared TiO₂ nanocomposites // *Journal of Nanoscience and Nano-technology*, 2014; V. 14, № 6, P. 4383–4386, DOI: 10.1166/jnn.2014.8655
17. S. H. Cheung, P. Nachimuthu, A. G. Joly, S. A. Chambers, N incorporation and electronic structure in N-doped TiO₂(110) rutile // *Surface Science*, 2001; V. 601, № 7, P. 1754–1762, DOI: 10.1016/j.susc.2007.01.051.
18. Giribabu L, Kanaparthi RK, Velkannan V., Molecular engineering of sensitizers for dye-sensitized solar cell applications // *Chemical Record*, 2012; V. 12, № 3, P. 306–328, DOI: 10.1002/tcr.201100044.
19. Zhang S, Yang X, Numata Y, L. Han, Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges // *Energy & Environmental Science*, 2013, V. 6, № 5, P. 1443–1464, DOI: 10.1039/C3EE24453A.
20. A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W., Yeh, C. Y., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency // *Science*, 2011, V. 334, P. 629–634, DOI: /10.1126/science.1209688.
21. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/photovoltaics-and-solar-cells/dye-solar-cells?srsId=AfmBOoplwYm0MblzIzQzmBdJMWDaIbJZMalKxkEJsJdJ-F2TOFsjqdC>
22. Kavan, L., Stability of dye-sensitized solar cells based on Ru(II) complexes: A study of the photodegradation of dye molecules // *Journal of the American Chemical Society*, 1996, V. 118, № 40, P. 10036-10043.
23. R. Grünwald and H. Tributsch, Mechanisms of Instability in Ru-Based Dye Sensitization Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*, 1997, V. 101, № 14, P. 2564–2575. DOI: 10.1021/jp9624919.

24. S. Bose, v. Soni, K. R. Genwa, Recent advances and future prospects for dye sensitized solar cells: A review // *Int. J. Sci. Res.*, 2015, V. 5, № 4, P. 1–8.
25. M.C. Kao, H.Z. Chen, S.L. Young, C.Y. Kung, C.C. Lin, The effects of the thickness of TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells // *Thin Solid Films*, 2009, V. 517, № 4, P. 5096 – 5099, DOI:10.1016/j.tsf.2009.03.102.
26. V. A. Bardin, Y. A. Vorotnikov, I. P. Asanov, N. A. Vorotnikova, M. A. Shestopalov, Visible-light active S-scheme heterojunction photocatalyst based on nanosized anatase TiO₂ and octahedral iodide molybdenum clusters // *Applied Surface Science*, 2023, V. 612, P. 155-738, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155738.
27. Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications // *Chemical Reviews*, 2014, V. 114, № 19, P. 10095-10130, DOI: 10.1021/cr400606n.
28. S.M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Gratzel, Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂ -based solar cells // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, V. 123, № 8, P. 1613–1624. DOI: 10.1021/ja003299u.
29. P.M. Sommeling, B.C. O'Regan, R.R. Haswell, H.J.P. Smit, N.J. Bakker, J.J.T. Smits, J.M. Kroon, and J.A.M. van Roosmalen, Influence of a TiCl₄ Post-Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, V. 110, № 39, P. 19191–19197, DOI: 10.1021/jp061346k.
30. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes, Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells // *Nano Letters* 2005, V. 6, № 2, P. 215–218, DOI: 10.1021/nl052099j.
31. A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat, Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties // *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, V. 248, № 13–14, P. 1165–1179, DOI: 10.1016/j.ccr.2004.03.015.

32. L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy, High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂) // *Journal of Applied Physics*, 1994, V. 75, № 1, P. 633–635, DOI: 10.1063/1.355801.
33. B. Tan, and Y. Wu, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, V. 110, № 32, P. 15932–15938, DOI: 10.1021/jp063972n.
34. J.B. Baxter, and E.S. Aydil, Nanowire-based dye-sensitized solar cells // *Applied Physics Letters*, 2005V. 86, № 5, P. 053114, DOI: 10.1063/1.1861510.
35. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nature Materials*, 2005, V. 4, № 6, P. 455–459, DOI: 10.1038/nmat1387.
36. A. Fakharuddin, I. Ahmed, Z. Khalidin, M.M. Yusoff, and R. Jose, Charge transport through split photoelectrodes in dye-sensitized solar cells // *Journal of Applied Physics*, 2014, V. 115, № 16, DOI:10.1063/1.4871779.
37. M. Chang, L. Wu, X. Li, and W. Xu, Effect of MWCNT Inclusion in TiO₂ Nanowire Array Film on the Photoelectrochemical Performance // *Journal of Materials Science & Technology*, 2012, V. 28, № 7, P. 594–598, DOI:10.1016/s1005-0302(12)60103-0.
38. J. Jiu, S. Isoda, F. Wang, and M. Adachi, Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, V. 110, № 5, P. 2087–2092, DOI:10.1021/jp055824n.
39. X. Feng, K. Zhu, A.J. Frank, C.A. Grimes, and T.E. Mallouk, Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO₂ Nanowires // *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, V. 51, № 11, P. 2727–2730, DOI:10.1002/anie.201108076.
40. B. Tan, and Y. Wu, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, V. 110, № 32, P. 15932–15938, DOI: 10.1021/jp063972n.

41. W.-J. Lee, M.-H. Hon, Y.-W. Chung, and J.-H. Lee, A Three-Dimensional Nanostructure Consisting of Hollow TiO₂ Spheres Fabricated by Atomic Layer Deposition // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, V. 50, № 6S, P. 06GH06, DOI: 10.1143/jjap.50.06gh06.
42. C. Chen, M. Ye, N. Zhang, X. Wen, D. Zheng, and C. Lin, Preparation of hollow Co₉S₈ nanoneedle arrays as effective counter electrodes for quantum dot-sensitized solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, V. 3, № 12, P. 6311–6314, DOI: 10.1039/c4ta06987k.
43. Mohammadian-Sarcheshmeh, H.; Arazi, R.; Mazloum-Ardakani, M. Application of bifunctional photoanode materials in DSSCs. *Renew // Sustain. Energy Rev*, 2020, V. 134, P. 110-249, DOI: 10.1016/j.rser.2020.110249.
44. Ardakani, M.M.; Firouzabadi, A.D.; Benvidi, A.; Fatemeh Mirjalili, B.B.; Zare, R. Effect of Hydroquinone Dderivatives in Electrolytes on Dye-Sensitized Solar Cell Performance // *J. Nanostruct*, 2014, V. 4, P. 37–44.
45. Ardakani, M.M.; Arazi, R.; Fatemeh Mirjalili, B.B.; Azad, S. Synthesis and application of Fe₃O₄@nanocellulose/TiCl as a nanofiller for high performance of quasisolid-based dye-sensitized solar cells // *Int. J. Energy Res*, 2019, V. 43, P. 4483–4494, DOI: 10.1002/er.4576.
46. X. Fang, M. Li, K. Guo, X. Liu, Y. Zhu, B. Sebo, and X. Zhao, Graphene-compositing optimization of the properties of dye-sensitized solar cells // *Solar Energy*, 2014, V. 101, P. 176–181, DOI: 10.1016/j.solener.2013.12.005.
47. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, V. 90, № 14, P. 2011–2075, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.04.007.
48. O.K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grimes, Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells // *Nature Nanotechnology*, 2009, V. 4, № 9, P. 592–597, DOI: 10.1038/nnano.2009.226.

49. I. Gavrilin, A. Dronov, R. Volkov, T. Savchuk, D. Dronova, N. Borgardt, A. Pavlikov, S. Gavrilov, and D. Gromov, Differences in the local structure and composition of anodic TiO₂ nanotubes annealed in vacuum and air // *Applied Surface Science*, 2020, V. 516, P. 146120, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146120.
50. A. Dronov, I. Gavrilin, E. Kirilenko, D. Dronova, and S. Gavrilov, Investigation of anodic TiO₂ nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS // *Applied Surface Science*, 2018, V. 434, P. 148–154, DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.132.
51. L.-Y. Lin, M.-H. Yeh, C.-Y. Chen, R. Vittal, C.-G. Wu, and K.-C. Ho, Surface modification of TiO₂ nanotube arrays with Y₂O₃ barrier layer: controlling charge recombination dynamics in dye-sensitized solar cells // *J. Mater. Chem*, 2022, V. A 2, № 22, P. 8281–8287, DOI: 10.1039/c4ta00550c.
52. V. Galstyan, A. Vomiero, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, TiO₂ nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates // *RSC Advances*, 2011, V. 1, № 6, P. 1038, DOI: 10.1039/c1ra00077b.
53. D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, Shaik.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, Application of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells // *ACS Nano*, 2008, V. 2, № 6, P. 1113–1116, DOI: 10.1021/nm800174y.
54. J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, and H.-J. Matthieu, Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II) // *Applied Physics Letters*, 2002, V. 81, № 2, P. 367–369, DOI: 10.1063/1.1490394.
55. Petra J. Cameron and Laurence M. Peter, Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, V. 107, № 51, P. 14394-14400, DOI: 10.1021/jp030790+.

56. P.J. Cameron, and L.M. Peter, How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells? // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, V. 109, № 15, P. 7392–7398, DOI: 10.1021/jp0407270.
57. M.S. Góes, E. Joanni, E.C. Muniz, R. Savu, T.R. Habeck, P.R. Bueno, and F. Fabregat-Santiago, Impedance Spectroscopy Analysis of the Effect of TiO₂ Blocking Layers on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, V. 116, № 23, P. 12415–12421, DOI: 10.1021/jp301694r
58. s. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, A. Kay, M.K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻/I₃⁻) and dye-sensitized solar cells // *Chemical Communications*, V. 34, P. 4351, DOI: 10.1039/b505718c.
59. M. Batmunkh, M.J. Biggs, and J.G. Shapter, Carbonaceous Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrodes // *Advanced Science*, 2015, V. 2, № 3, DOI: 10.1002/advs.201400025
60. K. Miettunen, J. Halme, P. Vahermaa, T. Saukkonen, M. Toivola, and P. Lund, Dye Solar Cells on ITO-PET Substrate with TiO₂ Recombination Blocking Layers // *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, V. 156, № 8, P. B876, DOI: 10.1149/1.3138129.
61. M.S. Góes, E. Joanni, E.C. Muniz, R. Savu, T.R. Habeck, P.R. Bueno, and F. Fabregat-Santiago, Impedance Spectroscopy Analysis of the Effect of TiO₂ Blocking Layers on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, V. 116, № 23, P. 12415–12421, DOI: 10.1021/jp301694r.
62. De Marco, L.; Manca, M.; Giannuzzi, R.; Malara, F.; Melcarne, G.; Ciccarella, G.; Zama, I.; Cingolani, R.; Gigli, G, Novel Preparation Method of TiO₂-Nanorod-Based Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Improved Light Harvesting Efficiency // *J. Phys. Chem. C*, 2010, V. 114, № 9, P. 4228-4236, DOI: 10.1021/jp910346d.

63. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1% // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, V. 45, № 7L, P. L638, DOI: 10.1143/jjap.45.1638.
64. D. Chen, F. Huang, Y. Cheng, and R.A. Caruso, Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // *Advanced Materials*, 2009, V. 21, № 21, P. 2206–2210, DOI: 10.1002/adma.200802603.
65. Y. Chung, S. Lee, C. Mahata, J. Seo, S.-M. Lim, M. Jeong, H. Jung, Y.-C. Joo, Y.-B. Park, H. Kim, and T. Lee, Coupled self-assembled monolayer for enhancement of Cu diffusion barrier and adhesion properties // *RSC Adv.*, 2014, V. 4, № 104, P. 60123–60130, DOI: 10.1039/c4ra08134j.
66. L. De Marco, M. Manca, R. Giannuzzi, M.R. Belviso, P.D. Cozzoli, and G. Gigli, Shape-tailored TiO₂ nanocrystals with synergic peculiarities as building blocks for highly efficient multi-stack dye solar cells // *Energy & Environmental Science*, 2013, V. 6, № 6, P. 1791, DOI: 10.1039/c3ee24345a.
67. D. Chen, F. Huang, Y. Cheng, and R.A. Caruso, Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // *Advanced Materials*, 2009, V. 21, № 21, P. 2206–2210, DOI: 10.1002/adma.200802603.
68. M. Ali, and M. Winterer, ZnO Nanocrystals: Surprisingly ‘Alive’ // *Chemistry of Materials*, 2009, V. 22, № 1, P. 85–91, DOI: 10.1021/cm902240c.
69. H. Tributsch, and M. Calvin, Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls // *Photochemistry and Photobiology*, 1971, V. 14, № 2, P. 95–112, DOI: 10.1111/j.1751-1097.1971.tb06156.x.
70. J.A. Anta, E. Guillén, and R. Tena-Zaera, ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, V. 116, № 21, P. 11413–11425, DOI: 10.1021/jp3010025.

71. R. Vittal, and K.-C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, V. 70, P. 920–935, DOI:10.1021/la9912702.
72. K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes // *Langmuir*, 2000, V. 16, № 10, P. 4688–4694, DOI: 10.1021/la9912702.
73. C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, Electron Injection and Recombination in Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ Sensitized Nanostructured ZnO // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, V. 105, № 24, P. 5585–5588, DOI: 10.1021/jp004121x.
74. N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S.M. Rozati, A. Vomiero, and G. Sberveglieri, Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells // *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, V. 50, № 51, P. 12321–12325, DOI: 10.1002 anie.201104605.
75. G.S. Selopal, N. Memarian, R. Milan, I. Concina, G. Sberveglieri, and A. Vomiero, Effect of Blocking Layer to Boost Photoconversion Efficiency in ZnO Dye-Sensitized Solar Cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, V. 6, № 14, P. 11236–11244, DOI: 10.1021/am501360a.
76. M. Saito, and S. Fujihara, Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells // *Energy & Environmental Science*, 2008, V. 1, № 2, P. 280, DOI: 10.1039/b806096g.
77. R. Gao, Z. Liang, J. Tian, Q. Zhang, L. Wang, and G. Cao, ZnO nanocrystallite aggregates synthesized through interface precipitation for dye-sensitized solar cells // *Nano Energy*, 2013, V. 2, № 1, P. 40–48, DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.07.009.
78. A. Sacco, A. Lamberti, R. Gazia, S. Bianco, D. Manfredi, N. Shahzad, F. Cappelluti, S. Ma, and E. Tresso, High efficiency dye-sensitized solar cells exploiting sponge-like ZnO nanostructures // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, V. 14, № 47, P. 16203, DOI: 10.1039/c2cp42705b.

79. V.M. Guerin, C. Magne, Th. Pauporté, T. Le Bahers, and J. Rathousky, Electrodeposited Nanoporous versus Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, V. 2, № 12, P. 3677–3685, DOI: 10.1021/am1008248.
80. E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni, and D. Bellet, Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, V. 116, № 34, P. 18117–18123, DOI: 10.1021/jp306174f.
81. V. Manthina, J.P. Correa Baena, G. Liu, and A.G. Agrios, ZnO–TiO₂ Nanocomposite Films for High Light Harvesting Efficiency and Fast Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, V. 116, № 45, P. 23864–23870, DOI: 10.1021/jp304622d.
82. L. Etgar, J.S. Bendall, V. Laporte, M.E. Welland, and M. Graetzel, Reducing recombination in ZnO photoanodes for dye sensitised solar cells through simple chemical synthesis // *Journal of Materials Chemistry*, 2012, V. 22, № 46, P. 24463, DOI: 10.1039/c2jm34904c.
83. N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells // *Nano Letters*, 2011, V. 11, № 4, P. 1452–1456, DOI: 10.1021/nl104034e.
84. C. Yan, C.M. Raghavan, C. Ji, R. Sun, and C.-P. Wong, Enhanced Ultraviolet Emission from Hydrothermally Grown ZnO Nano-Grass on Si Substrate // *Journal of Electronic Materials*, 2019, V. 48, № 3, P. 1540–1544, DOI: 10.1007/s11664-018-06900-1.
85. K. Mahmood, and S.B. Park, Highly efficient dye-sensitized solar cell with an electrostatic spray deposited upright-standing boron-doped ZnO (BZO) nanoporous nanosheet-based photoanode // *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, V. 1, № 15, P. 4826, DOI: 10.1039/c3ta10587c.

86. N.S. Nooraid, F. Arith, A.N. Mustafa, M.A. Azam, S. Mahalingam, P. Chelvanathan, Current Advancement of Flexible Dye Sensitized Solar Cell // A Review. *Optik*, 2022, V. 14, № 11, DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.168089
87. S.-S. Kim, J.-H. Yum, and Y.-E. Sung, Flexible dye-sensitized solar cells using ZnO coated TiO₂ nanoparticles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, V. 171, № 3, P. 269–273, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.10.019.
88. V. Galstyan, E. Comini, I. Kholmanov, A. Ponzoni, V. Sberveglieri, N. Poli, G. Faglia, and G. Sberveglieri, Graphene-zinc Oxide Based Nanomaterials for Gas Sensing Devices // *Procedia Engineering*, 2016, V. 168, P. 1172–1175, DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.395.
89. D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, Shaik.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, Application of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells // *ACS Nano*, 2008, V. 2, № 6, P. 1113–1116, DOI: 10.1021/nm800174y.
90. Wu T-C, Huang W-M, Meen T-H, Tsai J-K, Performance Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells with Pressed TiO₂ Nanoparticles Layer // *Coatings*, 2023, V. 13, № 5, DOI: 10.3390/coatings13050907.
91. T. Yilmaz, A. Büyükbekar, Kırbıyık Kurukavak, Ç., Spray Coating Versus Spin Coating of Titanium Dioxide as Electron Transfer Layer for Organic Solar Cells // *J. Electron. Mater.*, 2025, V. 54, P. 7361–7370, DOI: 10.1007/s11664-025-12126-9.
92. J.-K. Tsai, L.-J. Liu, Y.-J. Liao, W.-M. Huang, T.-C. Wu, K.-W. Min, T.-H. Meen, Effect of Screen Printing Methods on Titanium Dioxide Films Modified with Silver Nanoparticles to Improve Dye-Sensitized Solar Cell Performance // *Coatings*, 2025, V. 15, № 12, P. 1421, DOI: 10.3390/coatings15121421
93. Pomjin Ri, Songryong Jong, Kukjin Pae, Gyechol Sin, Kukhyon Pae, Sangmo Jon, Flexible dye solar cells with TiO₂ nanopaper and Ti back contact electrodes // *Journal of Saudi Chemical Society*, 2023, V. 27, № 6, DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101745.

94. M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T.R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. (Jimmy) Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D.M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A.J.J.M. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, and F.C. Krebs, Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, V. 95, № 5, P. 1253–1267, DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.036.
95. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells // *Chemical Reviews*, 2010, V. 110, № 11, P. 6595-6663, DOI: 10.1021/cr900356p.
96. J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells // *Chemical Reviews*, 2015, V. 11, № 5, P. 2136-2173, DOI: 10.1021/cr400675m.
97. J.H. Kim, K.J. Moon, J.M. Kim, D. Lee, and S.H. Kim, Effects of various light-intensity and temperature environments on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells // *Solar Energy*, 2015, V. 113, P. 251–257, DOI: 10.1016/j.solener.2015.01.012.
98. S.R. Raga, and F. Fabregat-Santiago, Temperature effects in dye-sensitized solar cells // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, V. 15, № 7, P. 2328, DOI: 10.1039/C2CP43220J.
99. Z.Y. Yeo, Z.P. Ling, J.W. Ho, Q.X. Lim, Y.H. So, S. Wang, Status review and future perspectives on mitigating light-induced degradation on silicon-based solar cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, V. 159, DOI: 10.1016/j.rser.2022.112223.
100. W. Luo, Y.S. Khoo, P. Hacke, V. Naumann, D. Lausch, S.P. Harvey, J.P. Singh, J. Chai, Y. Wang, A.G. Aberle, and S. Ramakrishna, Potential-induced

degradation in photovoltaic modules: a critical review // *Energy & Environmental Science* 2017, V 10, № 1, P. 43–68, DOI: 10.1039/C6EE02271E.

101. F.C. Krebs, S.A. Gevorgyan, B. Gholamkhash, S. Holdcroft, C. Schlenker, M.E. Thompson, B.C. Thompson, D. Olson, D.S. Ginley, S.E. Shaheen, H.N. Alshareef, J.W. Murphy, W.J. Youngblood, N.C. Heston, J.R. Reynolds, S. Jia, D. Laird, S.M. Tuladhar, J.G.A. Dane, P. Atienzar, J. Nelson, J.M. Kroon, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, K. Tvingstedt, F. Zhang, M. Andersson, O. Inganäs, M. Lira-Cantu, R. de Bettignies, S. Guillerez, T. Aernouts, D. Cheyns, L. Lutsen, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Niggemann, H.-F. Schleiermacher, P. Liska, M. Grätzel, P. Lianos, E.A. Katz, W. Lohwasser, and B. Jannon, A round robin study of flexible large-area roll-to-roll processed polymer solar cell modules // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, V. 93, № 11, P. 1968–1977, DOI: 10.1016/j.solmat.2009.07.015.

102. S.A. Gevorgyan, A.J. Medford, E. Bundgaard, S.B. Sapkota, H. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Würfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, C.J. Brabec, O. Haillant, E. Voroshazi, T. Aernouts, R. Steim, J.A. Hauch, A. Elschner, M. Pannone, M. Xiao, A. Langzettel, D. Laird, M.T. Lloyd, T. Rath, E. Maier, G. Trimmel, M. Hermenau, T. Menke, K. Leo, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, T.J. Nagle, K.B. Burke, C.J. Fell, D. Vak, Th. B. Singh, S.E. Watkins, Y. Galagan, A. Manor, E.A. Katz, T. Kim, K. Kim P.M. Sommeling, W.J.H. Verhees, S.C. Veenstra, M. Riede, G.M. Christoforo, T. Currier, V. Shrotriya, G. Schwartz, F.C. Krebs, An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, V. 95, № 5, P. 1398-1416, DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.010.

103. M.V. Khenkin, E.A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J.J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. Di Carlo, R. Checharoen, Y.-B. Cheng, A. Colsmann, S. Cros, K. Domanski, M. Dusza, C.J. Fell, S.R. Forrest, Y. Galagan, D. Di Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. von Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M.S. Leite, S. Liu, Y.-L. Loo, J.M. Luther, C.-Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M.K. Nazeeruddin, A.F.

Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N.-G. Park, M.O. Reese, F. De Rossi, M. Saliba, U.S. Schubert, H.J. Snaith, S.D. Stranks, W. Tress, P.A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S.M. Zakeeruddin, K. Zhu, and M. Lira-Cantu, Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures // *Nature Energy*, 2020, V. 5, № 1, P. 35–49, DOI: 10.1038/s41560-019-0529-5.

104. Lin L, Bora B, Prasad B, O. S. Sastry, S. Monda, N. M. Ravinda, Influence of outdoor conditions on PV module performance – an overview // *Material Sci & Eng*, 2023, V. 7, № 2, P. 88-101, DOI: 10.15406/mseij.2023.07.00210.

105. C.D. Londoño, J.B. Cano, and E. Velilla, Capacitive tracer design to mitigate incomplete I-V curves in outdoor tests // *Solar Energy*, 2022, V. 243, P. 361–369, DOI: 10.1016/j.solener.2022.08.021.

106. Y. Zhang, I.D.W. Samuel, T. Wang, and D.G. Lidzey, Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics // *Advanced Science*, 2018, V. 5, № 8, DOI: 10.1002/advs.201800434.

107. M. Hermenau, S. Scholz, K. Leo, and M. Riede, Total charge amount as indicator for the degradation of small molecule organic solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, V. 95, № 5, P. 1278–1283, DOI: 10.1016/j.solmat.2010.09.031.

108. P. Kubelka, F. Munk, (1931) Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche // *Z. Techn. Phys.*, 1931, V. 12, P. 593 -601.

109. A. Goldberg, M. Kiskin, V. Grinberg, S. Kozyukhin, A. Bogomyakov, I. Utepova, A. Sidorov, O. Chupakhin, I. Eremenko, Synthesis, structure and redox properties of new cobalt(II) and nickel(II) complexes with 6-ferrocenyl-2,2'-bipyridyl // *J. Organomet. Chem.*, 2011, V. 696, P. 2607–2610, DOI: 10.1016/J.JORGANOCHEM.2011.04.005.

110. E.A. Ponomarev, L.M. Peter, A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) // *J. Electroanal. Chem.*, 1995, V. 396, № 1-2, P. 219–226, DOI: 10.1016/0022-0728(95)04115-5.

111. A.C. Fisher, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, A.B. Walker, K.G.U. Wijayantha, Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*, 2000, V. 104, № 5, P. 949–958, DOI:10.1021/JP993220B
112. M. Jorgensen, K. Norman, F. C. Krebs, Stability / degradation of polymer solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, V. 92, № 7, P. 686–714, DOI: 10.1016/j.solmat.2008.01.005.
113. L. Etgar, G. Schuchardt, D. Costenaro, F. Carniato, C. Bisio, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, L. Marchese, and M. Graetzel, Enhancing the open circuit voltage of dye sensitized solar cells by surface engineering of silica particles in a gel electrolyte // *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, V. 1, № 35, P. 10142, DOI 10.1039/C3TA11436H.
114. Akira Usami, Theoretical simulations of optical confinement in dye-sensitized nanocrystalline solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, V. 64, № 1, P. 73-83, DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00049-0.
115. X.Z. Guo, and W.Z. Shen, Optimization of the scattering design in photoelectrode for dye-sensitized solar cells by theoretical simulation // *Journal of Applied Physics*, 2013, V. 114, № 7, DOI: 10.1063/1.4818438.
116. A.M. Tarasov, L.I. Sorokina, D.A. Dronova, O. Volovlikova, A.Y. Trifonov, S.S. Itskov, A.V. Tregubov, E.N. Shabaeva, E.S. Zhurina, S.V. Dubkov, D. V. Kozlov, D. Gromov, Influence of the Structure of Hydrothermal-Synthesized TiO₂ Nanowires Formed by Annealing on the Photocatalytic Reduction of CO₂ in H₂O Vapor // *Nanomaterials*, 2024, V. 14, № 16, P. 1370, DOI: 10.3390/nano14161370.
117. Tatarin, Sergei V., Elizaveta A. Meshcheriakova, Sergey A. Kozyukhin, V. V. Emets and Stanislav I. Bezzubov, Rational design of efficient photosensitizers based on cyclometalated iridium(III) complexes with 2-arylbenzimidazole and aromatic 1,3-diketone ligands // *Dalton transactions*, 2023, DOI: 10.1039/D3DT02789A.

118. Green, M.A., Dunlop, E., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefer, G. and Hao, X., Solar cell efficiency tables (version 62) // Progress in photovoltaics, 2023, V. 31, № 7, P. 651-663, DOI: 10.1002/pip.3726.
119. Julie Bonkerud, Christian Zimmermann, Frank Herklotz, Philip Michael Weiser, Christoph Seiffert, Espen Førdestrøm Verhoeven, Lasse Vines and Eduard V Monakhov, Electrically-active defects in reduced and hydrogenated rutile // Semiconductor Science and Technology, 2021, V. 36, DOI: 10.1088/1361-6641/abc854.
120. D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong, Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO₃ at room temperature // Applied Physics Letters, 2006, V. 88, № 21, DOI: 10.1063/1.2208266.
121. R. C. Ciobanu, R. F. Damian, C. M. Schreiner, , Aradoaei, M., Sover, A., & Raichur, A. M. Simulation of Dielectric Properties of Nanocomposites with Non-Uniform Filler Distribution // Polymers, 2023, V. 15, № 7, P. 1636, DOI: 10.3390/polym15071636.
122. Ramesan MT (2015) Processing characteristics and mechanical and electrical properties of chlorinated styrene–butadiene rubber/fly ash composites // J Thermoplast Compos Mater, 2013, V 28, № 9, P. 1286–1300, DOI: 10.1177/0892705713505611.
123. J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, Effect of excess TiO₂ in CaCu₃Ti₄O₁₂ on the microstructure and dielectric properties // Journal of Ceramic Processing Research, 2011, V. 12, № 5, P. 496–499, DOI: 10.36410/jcpr.2011.12.5.496.
124. M. C. Romeu, R. G. M. Oliveira, and A. J. M. Sales, Impedance spectroscopy study of TiO₂ addition on the ceramic matrix Na₂Nb₄O₁₁ // Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2013, V. 24, № 12, P. 4993–4999, DOI: 10.1007/s10854-013-1514-6.
125. J. Huang, P. Lim, L. Shen, P. Pallathadka, K. Zeng, C. He, Cubic silsesquioxane-polyimide nanocomposites with improved thermomechanical and

dielectric properties // *Acta Materialia*, 2005, V. 53, № 8, P. 2395–2404, DOI: 10.1016/j.actamat.2005.02.001.

126. Alali AS, Ashraf M, Muhammad A, Abdellatif SO, Unveiling degradation patterns in dye-sensitized solar cells: a machine learning perspective // *Sci Rep.*, 2025, V. 15, № 1, 23820, DOI: 10.1038/s41598-025-05536-6.

127. A. Ibrayeva, Z. Imanbekova, U. Abibulla, Y. Tashenov, B. Baprayev, MP. Balanay, Enhancing the stability and efficiency of dye-sensitized solar cells with MIL-125 metal-organic framework as an electrolyte additive // *Sci Rep.*, 2025, V. 15, № 1, DOI: 10.1038/s41598-025-89913-1.

Список научных публикаций, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

1. Steparuk A. S., Irgashev R. A., Rusinov G., Krivogina E. V., Lazarenko P. I., Kozyukhin S. A. Synthesis and photovoltaic properties of new thieno[3,2-*b*]indole-based dyes // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. Vol. 68. No. 6. pp. 1208-1212. DOI: 10.1007/s11172-019-2542-z.

2. M. A. Lavrova, S. A. Mishurinskiy, D. E. Smirnov, P. Kalle, E. V. Krivogina, S. Kozyukhin, V. Emets, S. S. Mariasina, V. Doljenko and S. Bezzubov, Cyclometalated Ru(II) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // *Dalton Transactions*, 2020, 49, 16935-16945. DOI: 10.1039/D0DT03564E.

3. E. V. Verbitskiy, A. S. Steparuk, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Krivogina, S. A. Kozyukhin, E. V. Belova, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, Pyrimidine-based push-pull systems with amide group as a new anchoring group for dye-sensitized solar cells // *Electronic materials*, 2021, 2(2), 142-153. DOI: 10.3390/electronicmat2020012.

4. Steparuk A. S., Irgashev R. A., Zhilina E. F., Emets V. V., Grinberg V. A., Krivogina E. V., Belova E. V., Lazarenko P. I., Rusinov G. L., Kozyukhin S. A. Performance evaluation of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on metal-free

thieno[3,2-*b*]indole dyes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022. Vol. 33. No. 9. pp. 6307-6317. DOI: 10.1007/s10854-022-07805-w.

5. A. S. Steparuk, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Tekshina, E. V. Belova, P. I. Lazarenko, N. M. Tolkach, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, New thieno[3,2-*b*]indole conjugates with 5-(methylene)rhodanine-3-acetic acid in dye-sensitized solar cells // Mendeleev Communications, 2022, 32, 4, 523-526. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.030.

6. Zakharov, A. Yu., I. V. Kovalenko, E. A. Meshcheriakova, E. V. Nykhrikova, A. O. Zharova, M. A. Kiseleva, P. Kalle, E. V. Tekshina, S. A. Kozyukhin, V. V. Emets, S. I. Bezzubov, The Effect of the Ancillary Ligand on Optical and Redox Properties of Cyclometalated Iridium(III) 2,5-Diphenyloxazole Complexes // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2022, 48, 846-858. DOI: 10.1134/S1070328422700051.

7. A. S. Steparuk, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Tekshina, E. V. Belova, N. M. Tolkach, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, Thieno[3,2-*b*]indole / 2,2'-bithiophene-based D- π -A dyes for dye sensitized solar cells // Dyes and Pigments, 2023, 222, 111917. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111917.

8. E. P. Averochkin, A. S. Steparuk, E. V. Tekshina, D. A. Krupanova, V. V. Emets, L. S. Volkova, R. M. Ryazanov, E. A. Lebedev, S. A. Kozyukhin, Photoactive Layers based on ZnO Nanorods Obtained by Hydrothermal Synthesis for Dye-Sensitized Solar Cell // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2024. DOI: 10.31857/S0044457X24060149.

9. E. V. Tekshina, P. I. Lazarenko, A. S. Steparuk, D. A. Krupanova, S. A. Kozyukhin, Dielectric properties of photoanodes for dye-sensitized solar cells // Physics of Complex Systems, 2024, vol. 5, no. 1. DOI: 10.33910/2687-153X-2024-5-1-10-17.

10. Tekshina E. V., Steparuk A. S., Irgashev R. A., Nesterov V. Y., Shuleiko D. V., Teplonogova M. A., Krupanova D. A., Emets V. V., Andreev

V., Grinberg V. A., Kozyukhin S. A., Si-Decorated Photoanodes for Dye Sensitised Solar Cells // *Thin Solid Films*, 2025. DOI: 10.1016/j.tsf.2025.140652.

11. L. O. Luchnikov, E. A. Ilicheva, V. A. Voronov, P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, V. Kalinichenko, V. Ivanov, A. Furasova, D. A. Krupanova, E. V. Tekshina, S. A. Kozyukhin, D. S. Muratov, P. K. Sukhorukova, M. I. Voronova, D. S. Saranin, E. I. Terukov, Stabilization of interfaces for double-cation halide perovskites with $\text{AVA}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$ additives, *Applied Surface Science*, Volume 716, 2026. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.164693.

12. R. A. Irgashev, A. S. Steparuk, V. V. Emets, E. V. Tekshina, N. M. Tolkach, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, “New metal-free dye with an acceptor-anchor group of thieno[3,2-b]thiophene family for dye-sensitized solar cells”, *Mendeleev Communications*, 36:1 (2026), 72–75. DOI: 10.71267/mencom.7849.