

Ильясов Б.Р., Ибраев Н.Х.

Влияния времени синтеза наностержней ZnO на рекомбинационные процессы в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках

Гидротермальным методом синтезированы массивы наностержней ZnO. Исследовано влияния времени синтеза на суммарную площадь поверхности наностержней на единичной площади подложки и на фотовольтаические характеристики сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) на основе наностержней ZnO. Определено оптимальное время синтеза массива наностержней с максимальной площадью поверхности. Исследовано влияния времени синтеза массива наностержней на рекомбинационные процессы в DSSC. Обнаружено, что с увеличением времени синтеза происходит увеличение скорости рекомбинация электронов на границе раздела ZnO/электролит и эффективного коэффициента диффузии электрона в наностержнях ZnO. Предложены возможные причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: наностержень, рекомбинационные процессы, солнечные ячейки DSSC.

Il'yasov B.R., Ibrayev N.Kh.

Influence of hydrothermal reaction period of ZnO nanorod arrays on recombination processes in dye sensitized solar cell

ZnO nanorod arrays were synthesized by hydrothermal deposition technique. Influence of hydrothermal reaction period on specific surface of the nanorod arrays and photovoltaic properties of DSSCs based on ZnO nanorods was studied. Optimal hydrothermal reaction period for growing of ZnO nanorod arrays was determined. It was founded that recombination rate of electrons at ZnO/electrolyte interface and effective diffusion coefficient of electrons in ZnO increase by extending hydrothermal reaction period. Possible explanations of observed phenomena have been offered.

Key words: nanorod, recombination processes, DSSC solar cell.

Ильясов Б.Р., Ибраев Н.Х.

ZnO нанотүтікшелерінің синтез ұзақтығының органикалық бояғыштармен сенсibilизацияланған күн элементтеріндегі рекомбинациялық процестерге әсері

Гидротермальды синтез әдісімен ZnO нанотүтікшелерінің жиынтығы синтезделді. Синтез ұзақтығының төсеністің бірлік ауданындағы нанотүтікшелердің беттік ауданына және органикалық бояғыштармен сенсibilизацияланған күн элементтерінің (DSSC) фотовольтаикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Беттік ауданы ең жоғары болатын синтездің оптималды уақыты анықталды. Нанотүтікшелердің синтез ұзақтығының DSSC-де өтетін рекомбинациялық процестерге әсері зерттелді. Синтез ұзақтығы артқан сайын ZnO/электролит шекараларында рекомбинациялық процестердің жылдамдығы артатыны және ZnO нанотүтікшелерінің эффективті диффузия коэффициенті артатыны анықталды. Берілген құбылыстардың пайда болу себептері жайлы ұсыныстар жасалынды.

Түйін сөздер: нанотүтікше, рекомбинациялық процестер, DSSC күн элементтері.

¹Институт молекулярной нанопластики, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда

²Лаборатория солнечной энергетики, NLA, Назарбаев университет, Республика Казахстан, г. Астана

*E-mail: baurdinho@mail.ru

ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO НА РЕКОМБИНАЦИОН- НЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЕН- СИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ

Введение

Сенсибилизированные красителем солнечные ячейки (DSSC) на основе оксидных полупроводников широко изучаются в качестве перспективной альтернативы кремниевых солнечных элементов, так как они являются стабильными, недорогими и простыми в изготовлении [1]. Как один из ключевых компонентов DSSC, полупроводниковый оксидный фотодатчик является не только материалом, который сорбирует молекулы красителя, но также служит транспортным материалом для переноса электронов, что имеет большое влияние на эффективность ячеек [2,3]. В настоящее время наноструктурированный TiO₂ наиболее широко изучается как фотодатчикный материал в DSSC [4-6]. Рекордно высокая эффективность преобразования DSSC достигла значения 11,2% [7]. Тем не менее, потери энергии из-за рекомбинации электронов на границе раздела полупроводник/краситель или полупроводник/электролит в процессах переноса заряда ограничивают дальнейшее увеличение эффективности преобразования [8-10].

Наноструктуры ZnO являются альтернативным материалом в качестве фотодатчика DSSC. Преимущество ZnO перед TiO₂ заключается в первую очередь в том, что ZnO имеет очень большое многообразие нанокристаллов различной морфологии с достаточно высокой удельной поверхностью, которые легко получить методами синтеза из растворов [11-13]. Во-вторых, подвижность и коэффициент диффузии электронов в наноструктурах ZnO больше, чем в мезопористой пленке TiO₂ [14-17]. Однако эффективность DSSC на основе наноструктур ZnO на данный момент ниже эффективности DSSC на основе мезопористой пленки TiO₂. Возможно, это связано с тем, что потери, связанные с рекомбинацией электронов на границе раздела ZnO с красителем и электролитом, больше, чем на границе раздела TiO₂/краситель и электролит.

В данной работе синтезированы массивы наностержней ZnO гидротермальным методом [11]. Исследовано влияние времени синтеза на суммарную площадь поверхности наностержней на единичной площади подложки и на фотовольтаические характеристики DSSC. Определено оптимальное время синтеза

массива наностержней с максимальной площадью поверхности наностержней. Исследовано влияние времени синтеза на рекомбинационные процессы в DSSC на основе массива наностержней ZnO.

Экспериментальная часть

Синтез массива наностержней ZnO выполнялся в два этапа. Первое – нанесение затравочного слоя методом центрифугирования и второе – синтез наностержней гидротермальным осаждением. Для нанесения затравочного слоя ZnO на ITO подложки, ацетат цинка двухводный ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich) и моноэтаноламин (C_2H_7NO , Sigma-Aldrich) последовательно растворялись в изопропиловом спирте. Концентрация, как ацетата цинка, так и моноэтаноламина в приготовленном растворе составляла 0,5 М. Раствор наносился на подложку, покрытую проводящим слоем ITO, методом центрифугирования (spin-coating) при скорости вращения 2000 об/мин в течение 1 минуты, данная процедура повторялась 4 раза. Далее подложки отжигались в муфельной печи при температуре 450 °C в течение 60 минут для формирования структуры ZnO.

Массивы наностержней ZnO синтезировались на ITO-подложках с предварительно нанесенным затравочным слоем ZnO из эквимольного водного раствора нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich) и уротропина ($C_6H_{12}N_4$, Sigma-Aldrich) в течение 8, 10 и 12 часов. Начальная концентрация раствора и температура синтеза составляли 25 мМ и 90 °C. Через каждые 2 часа синтеза образцы промывались несколько раз в деионизованной воде и помещались в свежий раствор. После завершения синтеза выращенные массивы ZnO промывались несколько раз в деионизованной воде, сушились и отжигались при температуре 400 °C в течение 1 часа.

Сборка DSSCs на основе наностержней ZnO осуществлялось следующим образом: рутениевый краситель N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), Sigma Aldrich) растворяли в абсолютном этиловом спирте (концентрация составляла 0.3 мМ). Полученные массивы наностержней ZnO погружались в раствор красителя на 1 ч. Собранная ячейка представляла сэндвич-структуру, состоящую из сенсibilизированного фотоанода и противоэлектрода с платиновым покрытием, разделенными полимерной

прокладкой с отверстием заданной площади 1,5 см², которое определяет активную область ячейки. Платиновое покрытие было нанесено электрохимическим осаждением на стеклянную подложку с проводящим слоем ITO. Электролит Iodolyte Z-150 (Solargonix) вводился в активную область ячейки через небольшое отверстие в противоэлектрод.

Морфология полученных образцов исследовалась на сканирующем электроном микроскопе с Miga-3 (Tescan) с полевой эмиссией. Вольтамперные характеристики (ВАХ) ячеек измерялись на измерителе Keithley 2400 под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.). Электротранспортные свойства DSSC исследовались с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). EIS измерения проводились под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.) на импедансометре Z-500PRO (Elins), амплитуда и диапазон частоты прикладываемого синусоидального сигнала составляли 15 мВ и 100 кГц – 100 МГц, соответственно.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 показаны СЭМ снимки массивов наностержней ZnO, синтезированных в течение 8-12 часов. В таблице 1 приведены значения геометрических параметров массива наностержней ZnO, рассчитанные из данных СЭМ (плотность наностержней, средний диаметр и длина наностержней и суммарная площадь поверхности наностержней на единичной площади подложки), полученных при различном времени синтеза. Как видно из снимков СЭМ и таблицы 1, с увеличением времени синтеза плотность наностержней уменьшается, средний диаметр и длина наностержней увеличиваются, а ориентированность наностержней улучшается. Однако с увеличением времени синтеза площадь поверхности массива наностержней ZnO на единичной площади подложки (далее просто площадь поверхности массива) сначала увеличивается и при 10 часах достигает максимального значения, при дальнейшем увеличении времени синтеза площадь массива наностержней начинает падать. Как видно из таблицы 1, отношение диаметра к длине наностержней (R/L) также имеет наибольшее значение именно для массива, синтезированного в течение 10 часов.

Таблица 1 – Влияние времени синтеза на геометрические параметры массивов наностержней ZnO

Время синтеза, ч	Количество наностержней на 1 см ²	Средний диаметр наностержней (R), нм	Средняя длина наностержней (L), мкм	R/L	Площадь поверхности наностержней, см ²
8	503·10 ⁷	92	2,1	4,38·10 ⁻²	61
10	295·10 ⁷	151	2,9	5,20·10 ⁻²	81
12	215·10 ⁷	156	3,1	5,03·10 ⁻²	65

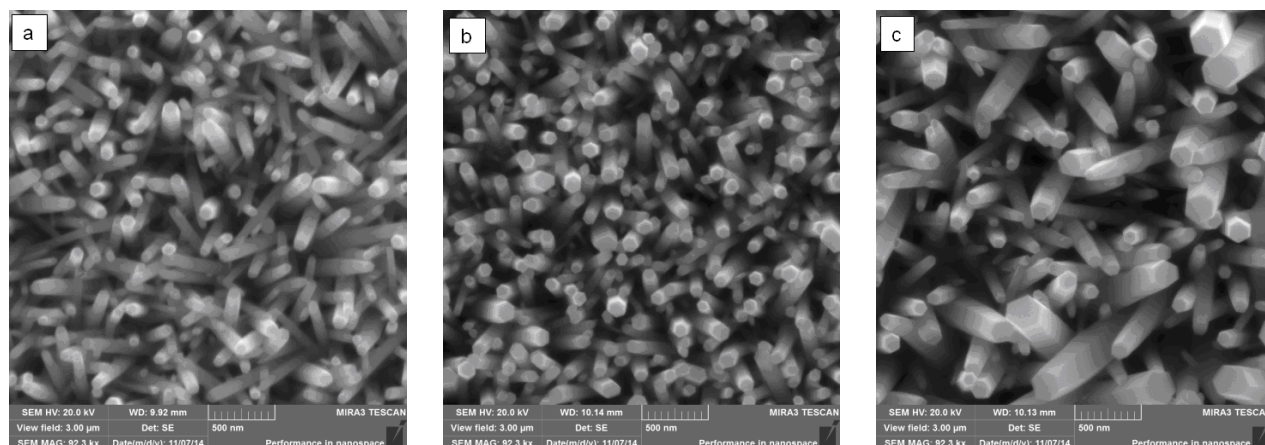


Рисунок 1 – Зависимость размера стержней от времени синтеза наностержней: а) 8 ч, б) 10 ч, в) 12 ч

Вольтамперные характеристики и фотовольтаические показатели DSSC на основе массивов наностержней ZnO представлены на рисунке 2 и в таблице 2. DSSC ячейки на основе массива наностержней, синтезированной в течение 10 часов, показали наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (η). Чем больше пло-

щадь массива, тем большее количество красителя может находиться на единичной площади подложки. Следовательно, большее количество электронов инжектируется под действием солнечного излучения, что увеличивает ток ячейки и повышает квазиуровень Ферми электронов, который определяет напряжение холостого хода (U_{oc}) ячейки [3].

Таблица 2 – Фотовольтаические и электротранспортные свойства полученных ячеек

	J_{sc} мкА/см ²	U_{oc}	FF	η %	R_w Ом	R_k Ом	R_k/R_w	k_{eff} с ⁻¹	τ_{eff} мс	D_{eff} см ² /с
12 ч	629	0,63	0,55	0,22	5	65	13	71	14	8,92·10 ⁻⁰⁵
10 ч	680	0,66	0,52	0,25	8	89	11	36	28	3,34·10 ⁻⁰⁵
8 ч	610	0,55	0,42	0,11	9,1	130	14	16	62	2,21·10 ⁻⁰⁵

С помощью электрохимической импедансной спектроскопии исследовались электротранспортные свойства DSSC и рекомбинация электронов на границе раздела ZnO/электролит. На рисунке 3 показаны годографы импеданса в координатах Найквиста для ячеек на основе массивов наностержней ZnO, синтезированных в

течение 8, 10 и 12 часов. Согласно диффузионно-рекомбинационной модели [18] предполагаемая эквивалентная цепь DSSC на основе массива наностержней, показанная на рисунке 4, применялась, чтобы подогнать измеренные спектры импеданса с помощью программы EIS-analyzer. Оценка параметров электронного транспорта в

наностержнях и на границе раздела наностержни/электролит проводилась согласно процедуре, показанной Адачи и соавтор. [19]. В таблице 2 отображены полученные и рассчитанные основные электротранспортные параметры, такие как сопротивление переноса электрона в наностержнях ZnO ($R_w = r_w L$), сопротивление переноса заряда ($R_k = r_k / L$), связанное с рекомбинацией на границе раздела наностержни/электролит, константа скорости рекомбинации электронов k_{eff} , время жизни электронов в наностержнях ZnO (τ_{eff}) и эффективный коэффициент диффузии электрона в наностержнях ZnO (D_{eff}). D_{eff} определялся по следующей формуле [19]:

$$D_{eff} = (R_k / R_w) \cdot L^2 / \tau$$

С увеличением времени синтеза, R_w незначительно падает, что влияет на фактор заполнения ячеек. R_k и τ_{eff} также уменьшаются с увеличением времени синтеза, хотя ожидалось, что R_k и τ_{eff} будут минимальными у ячейки с наибольшей площадью поверхности наностержней. Это следует из того, что, чем больше площадь поверхности наностержней, тем больше площадь границы раздела ZnO/электролит и больше плотность инжектированных электронов, что, несомненно, должно увеличивать скорость рекомбинации. Однако мы наблюдаем, что с увеличением времени синтеза массива наностержней происходит увеличение скорости рекомбинации электронов на границе раздела ZnO/электролит, хотя площадь массива наностержней сначала растет, достигая максимального значения, и далее уменьшается. Данное явление можно объяснить диффузионно-рекомбинационной моделью, предложенной Керном и соавторами [20]. Согласно модели Керна рекомбинация происходит через дефектные уровни, которые являются центрами захвата электронов. Однако в этом случае с ростом размеров наностержней плотность дефектов должна расти, но с увеличением времени синтеза эффективный коэффициент диффузии электронов в наностержнях увеличивается, согласно модели Керна D_{eff} пропорционально плотности центров захвата. Увеличение k_{eff} и D_{eff} указывает на то, что в процессе роста наностержней плотность центров захвата электронов на поверхности наностержней увеличивается, что усиливает рекомбинацию, а плотность центров захвата в объеме уменьшается, что повышает эффективный коэффициент диффузии электронов.

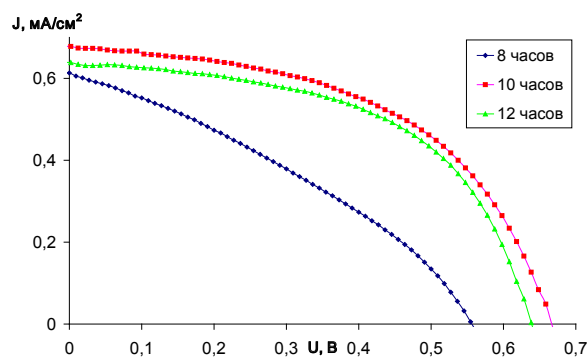


Рисунок 2 – График ВАХ DSSC ячеек

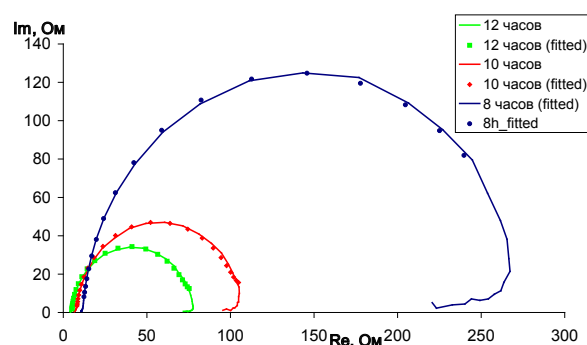


Рисунок 3 – Годографы импеданса DSSC на основе массива наностержней ZnO, синтезированных в течение 8, 10 и 12 часов

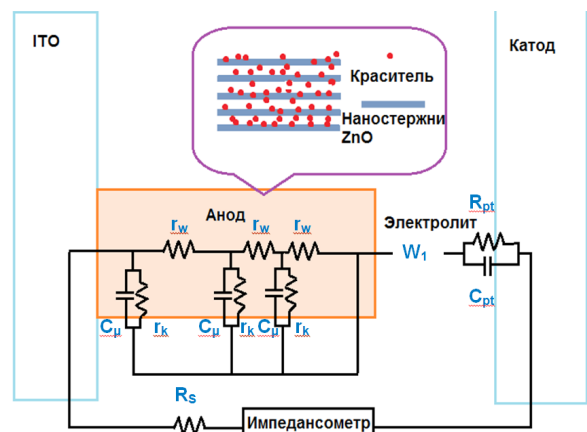


Рисунок 4 – Эквивалентная схема DSSC

Заключение

Гидротермальным методом были синтезированы массивы наностержней ZnO. Исследовано влияния времени синтеза на суммарную площадь

поверхности массива наностержней на единичной площади подложки. Определенно оптимальное время синтеза массива наностержней с максимальной площадью поверхности. Исследовано влияние времени синтеза массива наностержней на электротранспортные и рекомбинационные процессы в DSSC. Обнаружено, что с увеличением времени синтеза происходит увеличение скорости рекомбинации электронов на границе

раздела ZnO/электролит и рост эффективного коэффициента диффузии электрона в наностержнях ZnO. Увеличение скорости рекомбинации, возможно, связано с увеличением плотности поверхностных дефектов, через которые происходит рекомбинация электронов. Увеличение эффективного коэффициента диффузии электронов в наностержнях ZnO объясняется уменьшением плотностью дефектов в объеме наностержней.

Литература

- 1 O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. // *Nature*. – 1991. – V. 353(6346) – P. 737–740.
- 2 Nazeeruddin M.K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S.M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G.B., Bignozzi C.A., Grätzel M. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 1613–1624.
- 3 Grant C.D., Schwartzberg A.M., Smestad G.P., Kowalik J., Tolbert L.M., Zhang J.Z. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO₂ solar cells with poly(3-undecyl-2,2'-bithiophene) as a sensitizer and hole conductor. // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 522. – P. 40–48.
- 4 Ma T., Akiyama M., Abe E., Imai I. High-Efficiency Dye-sensitized solar cell based on a Nitrogen-doped nanostructured Titania electrode. // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5. – P. 2543–2547.
- 5 Crossland E.J.W., Kamperman M., Nedelcu M., Ducati C., Wiesner U., Smilgies D.M., Toombes G.E.S., Hillmyer M.A., Ludwigs S., Steiner U., Snaith H.J. A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell. // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 2807–2812.
- 6 Guldin S., Hüttner S., Kolle M., Welland M.E., Müller-Buschbaum P., Friend R.H., Steiner U., Tétreault N. Dye-sensitized solar cell based on a three-dimensional photonic crystal. // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 2303–2309.
- 7 Yang Z., Xu T., Ito Y., Welp U., Kwok W.K. Enhanced electron transport in dye-sensitized solar cells using short ZnO nanotips on a rough metal anode. // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 20521–20526.
- 8 Nissfolk J., Fredin K., Hagfeldt A., Boschloo G. Recombination and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 17715–17718.
- 9 Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 6841–6851.
- 10 Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2004. – V. 164. – P. 3–14.
- 11 Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2009. – V. 10. – P. 013001.
- 12 Lamia Z. Sol-gel-deposited ZnO thin films // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – V. 174. – P. 18–30.
- 13 Skompska M., Zarebska K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 127. – P. 467–488.
- 14 Law M., Greene L.E., Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells. // *Nature Materials*. – 2005. – V. 4. – P. 455–459.
- 15 Gao Y. Solution-Derived ZnO Nanowire Array Film as Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells. // *Crystal Growth and Design*. – 2007. – V. 7, № 12. – P. 2467–2471.
- 16 Kaidashev E.M. et al. High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82, № 22. – P. 3901–3903.
- 17 Hendry E. et al. Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy. // *Nano Letters*. – 2006. – V. 6, № 4. – P. 755–759.
- 18 Bisquert J. Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106, № 2. – P. 325–333.
- 19 Adachi M., Sakamoto M., Jiu J., Ogata Y., Isoda S. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 13872–13880.
- 20 Kern R., Sastrawan R., Ferber J., Stangl R., Luther J. Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – P. 4213–4225.

References

- 1 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353(6346), 737, (1991).
- 2 M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613, (2001).
- 3 C.D. Grant, A.M. Schwartzberg, G.P. Smestad, J. Kowalik, L.M. Tolbert, J.Z. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 522, 40, (2002).
- 4 T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, I. Imai, *Nano Lett.*, 5, 2543, (2005).

- 5 E.J.W. Crossland, M. Kamperman, M. Nedelcu, C. Ducati, U. Wiesner, D.M. Smilgies, G.E.S. Toombes, M.A. Hillmyer, S. Ludwigs, U. Steiner, H.J. Snaith, *Nano Lett.*, 9, 2807, (2009).
- 6 S. Guldin, S. Hüttner, M. Kolle, M.E. Welland, P. Müller-Buschbaum, R.H. Friend, U. Steiner, N. Tétreault, *Nano Lett.*, 10, 2303, (2010).
- 7 Z. Yang, T. Xu, Y. Ito, U. Welp, W.K. Kwok, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 20521, (2009).
- 8 J. Nissfolk, K. Fredin, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17715, (2006).
- 9 M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 44, 6841, (2005).
- 10 M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A.*, 164, 3–14, (2004).
- 11 S. Baruah, J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 013001, (2009).
- 12 Z. Lamia, *Materials Science and Engineering B* 174, 18, (2010).
- 13 M. Skompska, K. Zarebska, *Electrochimica Acta.*, 127, 467, (2014).
- 14 M. Law, L.E. Greene, P. Yang, *Nature Materials*, 4, 455, (2005).
- 15 Y. Gao, *Crystal Growth and Design*, 7(12), 2467, (2007).
- 16 E.M. Kaidashev et al., *Applied Physics Letters*, 82(22), 3901, (2003).
- 17 E. Hendry et al., *Nano Letters*, 6(4), 755, (2006).
- 18 J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* 106(2), 325, (2002).
- 19 M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, *J. Phys. Chem. B* 110, 13872, (2006).
- 20 R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Electrochimica Acta*, 47, 4213, (2002).