

УДК 535.3, 621.3

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, Т.М. Сериков, А.К. Аймуханов

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет  
им. Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда  
E-mail: genia\_sv@mail.ru

### Влияние процесса переноса энергии электронного возбуждения на фотовольтаические характеристики ячеек Гретцеля

Исследован синглет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения от молекул кумарина-7 к молекулам миристината родамина 6 Ж. При возбуждении в полосе поглощения донора в длинноволновой части спектра появляется полоса сенсibilизированной флуоресценции молекул акцептора, при этом интенсивность флуоресценции донора энергии тушится. Проведено исследование влияния процесса переноса электронного возбуждения на характеристики ячеек Гретцеля, сенсibilизированных молекулами донора и акцептора энергии. Установлено, что при со-сенсibilизации электродов солнечной ячейки молекулами донора и акцептора происходит увеличение значений параметров тока, генерируемого при преобразовании световой энергии в электрическую. Наличие процесса переноса энергии на параметры напряжения электролитической солнечной ячейки влияния практически не оказывает. Найдена оптимальная концентрация молекул донора, равная  $10^{-4}$  моль/л, которая дает наибольший вклад в процесс преобразования поглощенной энергии в электрическую.

**Ключевые слова:** индуктивно-резонансный перенос энергии, органические красители, солнечная ячейка, фотовольтаические характеристики.

N.Kh. Ibrayev, E.V. Seliverstova, T.M. Serikov, A.K. Aimukhanov

### Influence of electron excitation energy transfer process on photovoltaic characteristics of Grätzel cells

Singlet-singlet energy transfer from Coumarine-7 to myristinate Rhodamine 6G was studied. The band of sensitized fluorescence of acceptor molecules appears in long-wave part of spectrum upon the excitation in the absorption band of donor, meanwhile intensity of donor fluorescence is quenched. The study of influence of process of energy transfer of electron excitation on parameters of Grätzel cells, sensitized by donor and acceptor molecules. It was cleared, that at co-sensitization of electrodes of solar cells by donor and acceptor molecules, the increasing of value of parameters of current, which is generated at conversion of light into electrical energy. The presence of process of energy transfer is not affect on parameters of voltage of electrolytic solar cell. The optimal concentration of donor molecules was found equal to  $10^{-4}$  mol/l, and gives great contribution in process of conversion of absorbed light into electrical energy.

**Key words:** inductive-resonance energy transfer, organic dyes, solar cell, photovoltaic parameters.

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, Т.М. Сериков, А.К. Аймуханов

### Гретцель ұяшығының фотовольтаикалық сипаттамаларына электрондық қозудың энергия тасымалдану процесстерінің әсері

Миристинат родамин 6Ж молекуласына кумарин-7 молекуласынан электрондық қозудың синглет-синглетті энергия тасымалдануы зерттелді. Жұтылу сызығында донорды қоздыру кезінде спектрдің ұзын толқынды аймағында акцептор молекуласының сенсibilизденген флуоресценция сызығы пай-

да болады, сонымен қатар донор флуоресценциясының қарқындылығы өшеді. Донорлық акцепторлық молекулалар енгізілген Гретцель ұяшықтарының параметрлеріне, электрондық қозудың тасымалдану процестері әсеріне зерттеулер жүргізілді. Донор және акцептор молекулаларымен бір уақытта күн ұяшығының электродтарын сенсбилизациялағанда генерацияланған ток параметрлерінің мәні артады әрі жарық энергиясын электр энергиясына түрлендіретіні анықталды. Электролиттік күн ұяшығының кернеу параметрлеріне энергия тасымалының болуы әсер етпейді. Донор молекуласының оптималды концентрациясы  $10^{-4}$  моль/л тең, яғни жұтылған энергияны жарыққа түрлендіру процестеріне айтарлықтай үлес қосады.

**Түйін сөздер:** индуктивті резонансты энергия тасымалдануы, органикалық бояғыштар, күн ұяшығы, фотовольтаикалық сипаттамалар.

### Введение

Процесс переноса энергии электронного возбуждения давно привлекает внимание исследователей [1,2]. В настоящее время эта проблема стала весьма актуальна в связи с его перспективностью для применения в элементах, преобразующих световую энергию в электрическую. Как правило, безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения до настоящего времени использовался при создании светоизлучающих концентраторов [3]. Кроме того, имеется немало работ, где перенос энергии по механизму Ферстера применяется для определения расстояния между флуоресцирующими метками в биологических молекулах, а также для сенсбилизации фотоактивных медицинских препаратов [4].

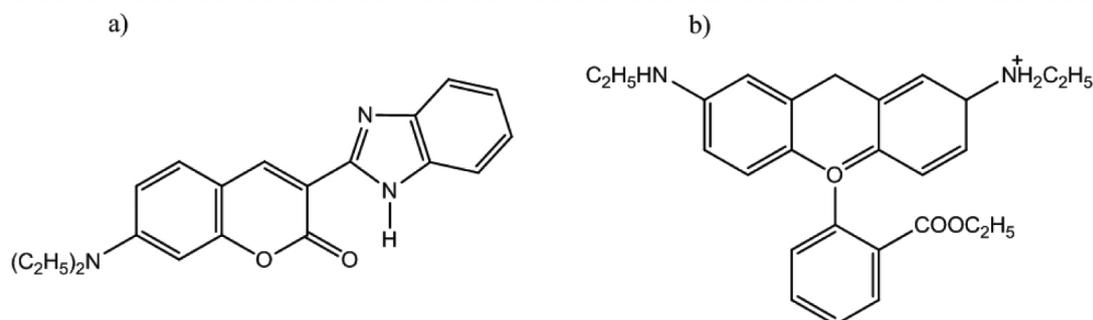
Проблема протекания процессов безызлучательного переноса энергии между молекулами, сенсбилизующими электролитические солнечные ячейки, и влияние самого процесса на фотоэлектрические параметры солнечных элементов, в данное время только начинает развиваться. В данной работе проведено исследование влияния процесса переноса энергии электронного возбуждения на фотовольтаические характеристики ячеек Гретцеля.

### Экспериментальная часть

В качестве донора энергии были выбраны молекулы кумарина-7, а в качестве акцептора – новый синтезированный краситель – миристинат родамина 6Ж. Структурные формулы соединений показаны на рисунке 1.

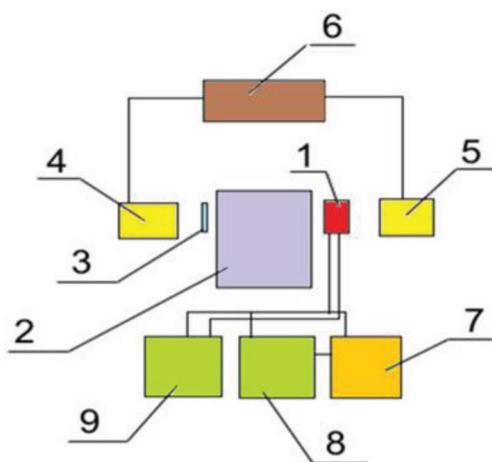
Красители были синтезированы в Научном центре «НИОПИК» (Москва, Россия) и использованы без дополнительной очистки. В качестве растворителя выбран этанол, очищенный перегонкой. Были приготовлены растворы молекул в этаноле с концентрацией от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Спектры поглощения и флуоресценции растворов красителей измерялись на спектрометре СМ2203.

Для сборки электролитической ячейки на поверхность стеклянной подложки с проводящим слоем ИТО наносили пленки нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ . Полученная пленка  $\text{TiO}_2$  толщиной 7-10 мкм имеет пористую структуру, которая повышает эффективность как светопоглощения, так и накопления электронов. Сенсбилизация электрода  $\text{TiO}_2$  производилась путем нанесения определенного объема этанольного раствора красителя и его просушкой при  $150^\circ\text{C}$  в течении 2-2,5 часов. Были приготовлены растворы с кон-



**Рисунок 1** – Структурные формулы кумарина-7 (а) и миристината родамина 6Ж (b)

центрацией красителя  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  моль/л. Измерения вольт-амперных характеристик электролитических ячеек, сенсibilизированных красителем проводились при освещении ячейки Гретцеля со стороны проводящего слоя излучением ксеноновой лампы в диапазоне длин волн 350-750 нм мощностью 70 мВт/см<sup>2</sup> на установке, представленной на рисунке 2.



1 – солнечный элемент; 2 – монохроматор МС 80;  
 3 – собирающая линза; 4,5 – ДКСШ-200;  
 6 – блок питания лампы;  
 7 – магазин сопротивлений;  
 8 – амперметр UNI-T UT 803  
 (True RMS Multimeter ; 9 – вольтметр FLUKE 8846A  
 (Digit Precision Multimeter)

**Рисунок 2** – Блок-схема измерительной установки.

Из результатов измерений были определены основные параметры вольт-амперной кривой – напряжение холостого хода ( $U_{xx}$ ), ток короткого замыкания ( $I_{кз}$ ) и фактор заполнения (FF), который вычисляется по формуле [5]:

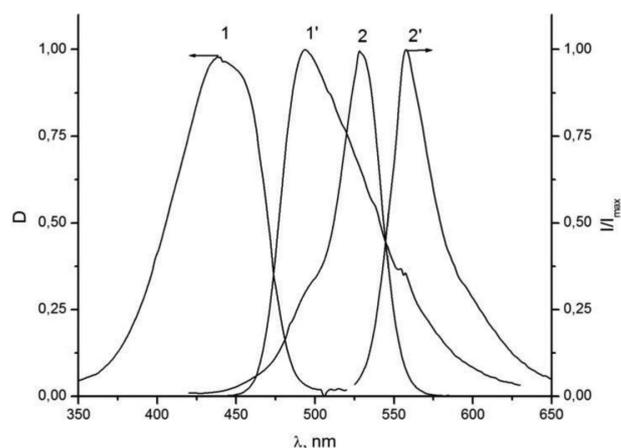
$$FF = \frac{(I_{max} * U_{max})}{I_{эс} * U_{дд}} \quad (1)$$

Максимальная эффективность солнечной батареи достигается в точке максимальной энергии, в которой произведение тока на напряжение достигает максимума, в этой точке ток обозначается  $I_{max}$ , а напряжение  $U_{max}$ , эта точка определяет реальную эффективность солнечной ячейки.

### Результаты и их обсуждение

При изучении протекания индуктивно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения концентрация молекул донора оставалась постоянной и составляла  $10^{-5}$  моль/л. Концентрация молекул акцептора варьировалась от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  моль/л. Содержание молекул кумарина 7 во всех растворах контролировалось по оптической плотности в максимуме полосы поглощения и было одинаковым. Фотовозбуждение образцов проводилось в полосе поглощения донора на длине волны, равной 420 нм.

На рисунке 3 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции донора и акцептора электронной энергии. Из рисунка видно, что максимумы спектров флуоресценции кумарина-7 и миристината родамина 6Ж расположены на расстоянии 60 нм, что позволяет идентифицировать их отдельно. Условие наличия перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора также соблюдается. Относительный квантовый выход флуоресценции донора равен 0,7, а коэффициент экстинкции акцептора равен  $8 * 10^4$  моль<sup>-1</sup> л см<sup>-1</sup>.



**Рисунок 3** – Нормированные спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (1',2') растворов донора (1,1') и акцептора (2,2'),  $C=10^{-5}$  моль/л

Зависимость интенсивности свечения в максимуме спектра флуоресценции донора и акцептора в зависимости от концентрации молекул миристината родамина 6Ж представлены на рисунке 4.

Из рисунка видно, что с увеличением концентрации молекул акцептора в растворе интенсив-

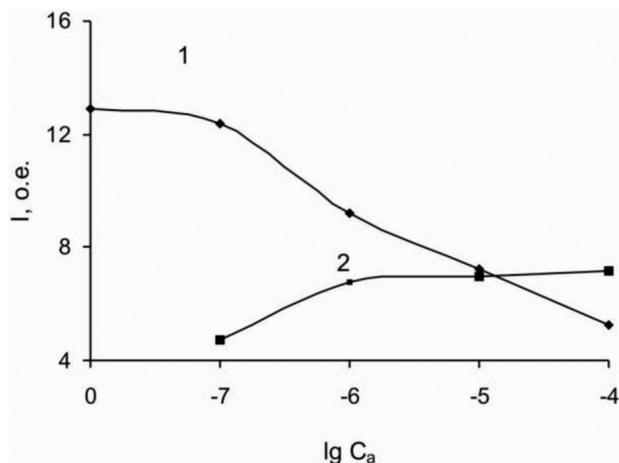
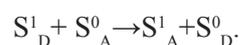


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности флуоресценции донора (1) и акцептора (2) в зависимости от концентрации последнего

ность флуоресценции молекул донора тушится. Вместе с тем, в длинноволновой части спектра наблюдается возникновение флуоресценции, спектрально совпадающей с полосой флуоресценции акцептора. Данное свечение следует отнести к сенсibilизованной флуоресценции молекул акцептора. Синглет-синглетный перенос энергии в данном случае осуществляется по схеме [1]:



Эффективность переноса энергии электронного возбуждения может быть охарактеризована критическим расстоянием  $R_0$  – расстоянием между молекулами донора и акцептора, на котором вероятность переноса равна вероятности спонтанной дезактивации. Это расстояние можно вычислить по формуле Ферстера [1]:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \Phi^2 q_{0D}}{128 \pi^5 n^4 N} \int I_D^n(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu; \quad (2)$$

где  $\hat{O}$  – ориентационный фактор;  $q_{0D}$  – квантовый выход возбужденного состояния донора в отсутствие тушителя;  $n$  – показатель преломления среды на частоте переноса энергии;  $I_D^i(\nu)$  и  $\varepsilon_A(\nu)$  – нормированные спектр излучения донора и поглощения акцептора соответственно,  $N$  –

число Авогадро. Вторая часть выражения представляет собой интеграл перекрытия.

На основании данного выражения были определены интегралы перекрытия спектров поглощения и флуоресценции донора и акцептора, а также флуоресценции донора и флуоресценции акцептора (Таблица 1)

Таблица 1 – Рассчитанные значения интегралов перекрытия и  $R_0$

| Раствор        | Интеграл перекрытия, $M^{-1} \text{ см}^3$ | $R_0, \text{ \AA}$ | $C_0, \text{ моль/л}$ |
|----------------|--|--------------------|-----------------------|
| Донор          | $5,8 \cdot 10^{-12}$                       | 94,2               | 4                     |
| Акцептор       | $7,4 \cdot 10^{-14}$                       | 48                 | 8                     |
| Донор+акцептор | $2,4 \cdot 10^{-13}$                       | 55,3               | 7                     |

На основании рассчитаны данных были рассчитаны критические концентрации по следующей формуле [6]:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{1}{NR_0^3} \right). \quad (3)$$

Рассчитанные значения критических концентраций представлены в таблице 1. Из данных видно, что в исследуемых растворах концентрация донорных и акцепторных молекул меньше рассчитанных критических значений. А это значит, что большая часть энергии возбуждения, поглощаемая молекулой донора, будет трансформироваться в излучение или безызлучательно передаваться молекуле акцептора.

На основании полученных данных о протекании индуктивно-резонансного переноса энергии в растворах между молекулами кумарина-7

и миристината родамина 6 Ж было проведено исследование наличия безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на эффективность процесса трансформации световой энергии в электрическую.

При использовании для сенсibilизации электродов диоксида титана пары «кумарин-7 – миристинат родамина 6 Ж» концентрирование большей части энергии возбуждения и, следовательно, перенос заряда на электрод  $TiO_2$  будет осуществляться молекулами акцептора. В связи с этим был выполнен ряд измерений параметров фотовольтаических ячеек, сенсibilизированных молекулами родаминового красителя с целью поиска оптимальной концентрации красителя.

В таблице 2 представлены значения напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и фактора заполнения ячейки Гретцеля, сенсibilизированной молекулами акцептора энергии.

**Таблица 2** – Характеристики фотовольтаических ячеек, допированных молекулами миристината родамина 6Ж

| Концентрация красителя, моль/л | $U_{xx}$ , мВ | $I_{кз}$ , мкА/см <sup>2</sup> | $U_{max}$ , мВ | $I_{max}$ , мкА/см <sup>2</sup> | FF  |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------|-----|
| $10^{-6}$                      | 328           | 1,25                           | 118            | 0,50                            | 0,1 |
| $10^{-5}$                      | 340           | 2,29                           | 141            | 0,58                            | 0,1 |
| $10^{-4}$                      | 350           | 2,33                           | 156            | 0,63                            | 0,1 |
| $10^{-3}$                      | 361           | 2,46                           | 209            | 0,81                            | 0,2 |
| $10^{-2}$                      | 471           | 2,79                           | 311            | 1,29                            | 0,3 |

Зависимости световых значений  $I_{кз}$  и  $U_{xx}$  от концентрации красителя на электроде  $TiO_2$  показаны на рисунке 5.

Из представленных данных видно, что увеличение концентрации адсорбированного красителя рабочим электродом на основе  $TiO_2$  ведет к увеличению значений и тока и напряжения в фотоэлектрической ячейке. Наибольшее значение тока короткого замыкания было получено для концентрации красителя  $C = 10^{-2}$  моль/л. Для предыдущих концентраций указанная величина отличается незначительно, что выглядит на кривой зависимости тока от концентрации родамина как «насыщение» значений токовых характеристик для данного красителя. Совсем иначе выглядит зависимость напряжения холостого хода

от концентрации адсорбированного красителя. При концентрациях миристината родамина 6Ж, меньше  $10^{-2}$  моль/л, значения напряжения возрастают незначительно. При указанной концентрации достигается максимальное значение напряжения холостого хода, равное 471 мВ. Таким образом, выяснено, что концентрация красителя, равная  $10^{-2}$  моль/л является наиболее оптимальной для сенсibilизации рабочих электродов ячейки Гретцеля.

На следующем этапе было проведено исследование влияния переноса энергии электронного возбуждения на параметры фотовольтаических ячеек. Предполагалось, что адсорбирование сразу двух красителей, поглощающих в различных областях видимого спектра, позволит увеличить

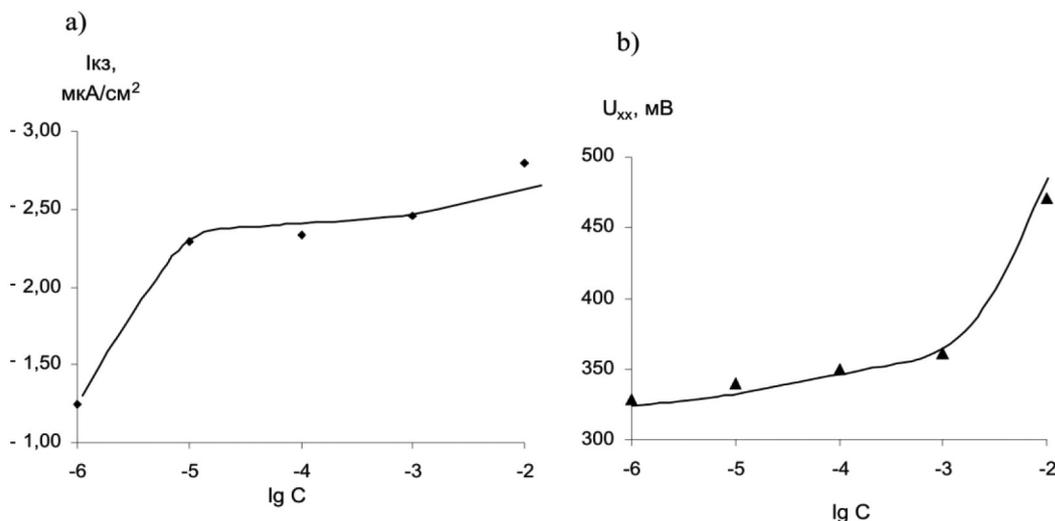


Рисунок 5 – Зависимости  $I_{sc}$  (а) и  $U_{oc}$  (б) от концентрации красителя на электроде  $TiO_2$

количество поглощаемой энергии, и, таким образом, увеличит эффективность работы фотоэлектрической ячейки.

Процесс сенсбилизации пленок  $TiO_2$  донорными и акцепторными молекулами проводился в два этапа. На первой стадии на электрод наносился раствор акцептора с концентрацией молекул красителя  $C=10^{-2}$  моль/л и просушивался для удаления этанола с поверхности пленки. Вторая стадия заключалась в нанесении на эти же электроды раствора донора с их последующим высушиванием в сушильном шкафу. Измерения ВАХ образцов проводились согласно методике, описанной выше.

Результаты измерений показали, что добавление молекул донора в электролитическую ячейку

Гретцеля приводит к увеличению значений параметров тока, генерируемого при преобразовании световой энергии в электрическую. В частности, значение тока короткого замыкания солнечной ячейки, допированной молекулами родаминового красителя равно 2,8 мкА/см<sup>2</sup> (таблица 3). При соадсорбции с молекулами кумарина-7 (при концентрации донора  $C=10^{-6}$  моль/л) величина указанного параметра была увеличена до 5,1 мкА/см<sup>2</sup>, что почти в 2 раза больше начального значения. Наибольшие значения токовых характеристик ( $I_{sc}$  и  $I_{max}$ ) ячейки Гретцеля были получены для концентрации молекул донора, равной  $10^{-4}$  моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации кумарина-7 к улучшению указанных характеристик солнечной ячейки не приводит (рисунок 6).

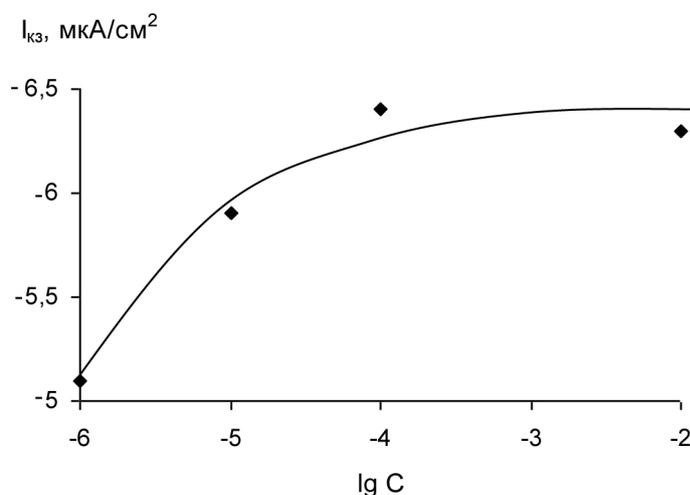


Рисунок 6 – Зависимости  $I_{sc}$  от концентрации молекул донора на электроде  $TiO_2$

**Таблица 3** – Характеристики фотовольтаических ячеек, допированных молекулами донора и акцептора

| Концентрация донора, моль/л | $U_{xx}$ , мВ | $I_{кз}$ , мкА/см <sup>2</sup> | $U_{max}$ , мВ | $I_{max}$ , мкА/см <sup>2</sup> | FF  |
|-----------------------------|---------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------|-----|
| 0                           | 471           | 2,8                            | 311            | 1,29                            | 0,3 |
| 10 <sup>-6</sup>            | 436           | 5,1                            | 221            | 2,2                             | 0,2 |
| 10 <sup>-5</sup>            | 460           | 5,9                            | 258            | 2,5                             | 0,2 |
| 10 <sup>-4</sup>            | 470           | 6,4                            | 290            | 2,9                             | 0,3 |
| 10 <sup>-2</sup>            | 467           | 6,3                            | 285            | 2,8                             | 0,3 |

Наличие процесса переноса энергии на параметры напряжения электролитической солнечной ячейки влияния практически не оказывает.

Оценку величины прироста тока короткого замыкания фотоэлектрической ячейки ( $\Delta I_{кз ПЭ}$ ), сенсibilизированной молекулами донора и акцептора, проводилась путем вычитания из полу-

ченного значения указанного параметра значений  $I_{кз}$  отдельных донора и акцептора:

$$\Delta I_{кз ПЭ} = I_{кз} (D + A) - I_{кз} (A) - I_{кз} (D) \quad (4)$$

Вычисленные значения приведены в таблице 4.

**Таблица 4** – Оценка вклада процесса переноса энергии в прирост величины  $I_{кз}$ 

| Концентрация донора, моль/л | $I_{кз} (A)$ , мкА/см <sup>2</sup> | $I_{кз} (D)$ , мкА/см <sup>2</sup> | $I_{кз} (D+A)$ , мкА/см <sup>2</sup> | $\Delta I_{кз ПЭ}$ , мкА/см <sup>2</sup> |
|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 0                           | 2,79                               | -                                  |                                      | -  |
| 10 <sup>-6</sup>            | 2,79                               | 1                                  | 5,1                                  | 1,31                                     |
| 10 <sup>-5</sup>            | 2,79                               | 1,2                                | 5,9                                  | 1,91                                     |
| 10 <sup>-4</sup>            | 2,79                               | 1,5                                | 6,4                                  | 2,11                                     |
| 10 <sup>-2</sup>            | 2,79                               | 6,3                                | 6,3                                  | -  |

Как видно из приведенных величин, перенос энергии дает основной вклад при концентрациях до 10<sup>-2</sup> моль/л. При концентрациях выше указанной, основной вклад в генерирование свободных носителей зарядов осуществляет кумарин-7.

### Заключение

Исследован синглет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения от молекул кумарина-7 к молекулам миристината родамина 6 Ж. При возбуждении в полосе поглощения

донора в длинноволновой части спектра появляется полоса сенсibilизированной флуоресценции молекул акцептора, при этом интенсивность флуоресценции донора энергии тушится.

Проведено исследование влияния процесса переноса электронного возбуждения на параметры ячеек Гретцеля, допированных донорно-акцепторными молекулами. Установлено, что при со-сенсibilизации электродов солнечной ячейки молекулами донора и акцептора происходит увеличение значений параметров тока, генери-

руемого при преобразовании световой энергии в электрическую. Наличие процесса переноса энергии на параметры напряжения электролитической солнечной ячейки влияния практически не оказывает. Найдена оптимальная концентрация молекул донора, равная  $10^{-4}$  моль/л, которая

дает наибольший вклад в процесс преобразования поглощенной энергии в световую.

Полученные данные могут быть использованы для увеличения производительности солнечных ячеек, сенсibilизированными органическими красителями.

### References

- 1 Ermolayev V.L., Bodunov E.N., Sveshnikova E.V., Shakhveredov T.A. Bezyzluchatelnyi perenos energii electronnogo vozбуzhdeniya. Leningrad, 1977.
- 2 Agranovich V.M., Galanin M.D. Perenos energii electronnogo vozбуzhdeniya v condensirovannykh sredah. M.: Nauka, 1978.
- 3 Debije M.G., Verbunt P.P.C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment // *Advanced Energy Materilas.* – 2012. – V. 2. – P. 12–35.
- 4 Marras S., Kramer F.R., Tyagi S. Efecciciencies of fluorescence resonance energy transfer and contact-mediated quenching in oligonucleotide probes // *Nucleic Acids Research.* – 2002.- Vol.-30 No. 21 –P. 2-8.
- 5 Chen X., Guo J., Peng X., Guo M., Xu Y., Shi L., Liang Ch., Wang L., Gao Y., Shiguo S., Cai Sh. Novel cyanine dyes with different methine chains as sensitizers for nanocrystalline solar cell // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.* – 2005. – V. 171, N 3. – P. 231-236.
- 6 Jankowski D. et al. Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // *Chemical Physics.* – 2010. – V. 373. – P. 238–242.