

# 染料敏化太阳能电池内部光路折转对电子传输特性的影响\*

刘伟庆<sup>1)2)</sup> 寇东星<sup>1)</sup> 胡林华<sup>1)</sup> 戴松元<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院等离子体物理研究所, 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031)

2) (南昌航空大学测试与光电工程学院, 无损检测技术教育部重点实验室, 南昌 330063)

(2011年12月24日收到; 2012年1月11日收到修改稿)

基于染料敏化太阳能电池 (DSC) 光阳极的反射层结构, 建立了含有光路折转的电子连续性方程. 计算和分析了不同吸收条件和反射条件下的调制光电流频率响应特性, 研究了 DSC 内部光路折转对电子传输特性的影响. 通过不同膜厚的强度调制光电流谱测试表明, 建立的模型反映了 DSC 内部光路折转时调制光电流频率响应. 动力学研究结果表明, 在含有反射层的 DSC 中, 电子传输动力学过程依赖于光吸收系数、薄膜厚度以及大颗粒反射能力等因素. DSC 内部光路折转导致较深陷阱被电子填充, 缩短了电子在陷阱中的停留时间, 减小了俘获/脱俘影响, 使电子传输过程加快.

**关键词:** 染料敏化, 太阳能电池, 光路折转, 电子传输

**PACS:** 82.20.Wt, 73.40.Qv, 78.20.Bh

## 1 引言

1991年 Oregon 等<sup>[1]</sup>在《Nature》发表一篇利用联吡啶钉 (II) 配合物染料和纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜制备出的染料敏化太阳能电池 (DSC), 获得了 7.1% 的光电转换效率. DSC 独特的结构和光电能量转换原理迅速引起国际上的广泛关注<sup>[2,3]</sup>. DSC 的光阳极对入射光的吸收效率是一个影响电池性能的重要因素. 为了尽可能地多吸附染料, DSC 中采用颗粒尺寸较小 (约 20 nm) 的纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 这种薄膜虽然比表面积很高, 但是对光的散射性能较差<sup>[4]</sup>. 常用的 N719 染料在 400—800 nm 波段吸收能力不同: 400—600 nm 短波区吸收较强; 600—800 nm 的长波段吸收较弱. 所以 600 nm 波段以上的入射光大部分不能被吸收而直接通过 N719 敏化的纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 由此造成光能的直接损失. 为了提高 DSC 效率, 在染料敏化层 (光活性层) 的

上端覆盖颗粒半径为 300—400 nm 的大颗粒 TiO<sub>2</sub> 薄层 (反射层) 来增加对光的反射, 使得入射光折转而被染料反复吸收以达到增大吸收光的目的<sup>[5]</sup>. 现有对反射层的研究大都是通过观察开路电压、短路电流、填充因子以及能量转换效率等宏观性能变化来研究反射层对 DSC 性能的影响, 而反射层对于光路折转带来的电池内部电子传输的微观过程变化研究还很少.

DSC 中光生电子传输过程目前还不是十分清楚, 基于 1855 年 Fick 发现的扩散定律的电子连续性方程依然是研究 DSC 传输过程的重要模型. 分析这种模型的调制光电流频率响应可以十分方便地研究电子传输动力学过程<sup>[6,7]</sup>. 但是连续性方程中的电子产生项是基于入射光在敏化膜内按照一个方向呈指数衰减而描述的. 当 DSC 增加大颗粒反射层后, 入射光被反射而折转的情况就不适合用这种连续性方程来分析.

本文基于 DSC 的光阳极的反射层结构建立一

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00700)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA050603)、中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KGCX2-YW-326) 和中国博士后科学基金 (批准号: 20110490835) 资助的课题.

† E-mail: sydai@ipp.ac.cn

个含有光路折转的电子连续性方程, 模拟不同反射状况下的调制光电流频率响应. 通过实验来对理论计算结果进行验证, 同时获得电子传输动力学常数分析光路折转对电子传输特性的影响. 本文建立的模型将对研究 DSC 机理、筛选新型染料、拓宽染料的吸收范围和反射层结构设计有积极意义.

## 2 实验过程

通过丝网印刷技术在导电玻璃 (TEC-15, LOF) 上印刷  $\text{TiO}_2$  薄膜活性层 (颗粒直径约 20 nm) 和反射层 (颗粒直径约 300 nm), 有效面积为  $0.25 \text{ cm}^2$ .  $\text{TiO}_2$  薄膜敏化采用浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 N719 染料, 薄膜浸泡时间为 12 h. 按照文献 [5] 方法注入甲氧基丙腈电解质 ( $0.08 \text{ mol/L I}_2$ ,  $0.1 \text{ mol/L LiI}$ ,  $0.5 \text{ mol/L 4-叔丁基吡啶 (TBP)}$  和  $0.6 \text{ mol/L 1,2-二甲基-3-丙基咪唑碘 (DMPII)}$ ) 组装成电池. 光活性层膜厚约为 2.6, 10.7 和  $29.3 \mu\text{m}$ , 反射层厚度约为  $5 \mu\text{m}$ . 不含反射层 DSC 对应电池编号为  $a_1$ ,  $a_2$  和  $a_3$ ; 含反射层 DSC 对应电池编号为  $b_1$ ,  $b_2$  和  $b_3$ .

强度调制光电流谱 (IMPS) 通过强度调制光谱仪 (CIMPS, Zahner 公司, 德国) 测试: 光源由 Expot 驱动的波长为 625 nm LED 提供, 调制光强的振幅大约是背景光强的 10%, 频率范围为 0.1 Hz—3 kHz, 入射光从纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜方向照射.  $\text{TiO}_2$  薄膜反射率采用附带积分球的紫外可见分光光度计 (UV-vis TU-1901, 北京谱析) 测定, 波长测量范围为 350—800 nm.

## 3 结果和讨论

图 1(a) 为  $\text{TiO}_2$  薄膜敏化前反射层对入射光的影响. 未被染料敏化的  $\text{TiO}_2$  层在波长大于 450 nm 的波段反射率低于 10%, 大颗粒反射层的反射能力较强, 在波长 400—800 nm 范围内被反射的光大约在 55%—30%. 图 1(b) 为  $\text{TiO}_2$  薄膜敏化后反射层对入射光的影响.  $\text{TiO}_2$  薄膜吸附染料后在 400—600 nm 之间的反射率有些下降, 其他波段没有较大的变化. 当光活性层覆盖大颗粒反射层后, 400—600 nm 波段光的反射率基本不变, 这是因为此波段处于 N719 染料的强吸收区, 大部分入射光都被染料吸收; 600—800 nm 波段处于 N719 染料的弱吸收区, 通过光活性层的入射光被反射而折转回光活性层, 随入射光波长增加, 染料吸收率逐渐降低, 而

反射率而逐渐升高.

一般情况下, DSC 中电子的产生、传输和复合过程可以由连续性方程来描述 [6,8]:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = G(x) + T(x) - R(x), \quad (1)$$

式中,  $n(x)$  为电子浓度,  $G(x)$  为电子产生过程,  $T(x)$  代表电子传输过程,  $R(x)$  代表电子复合过程.

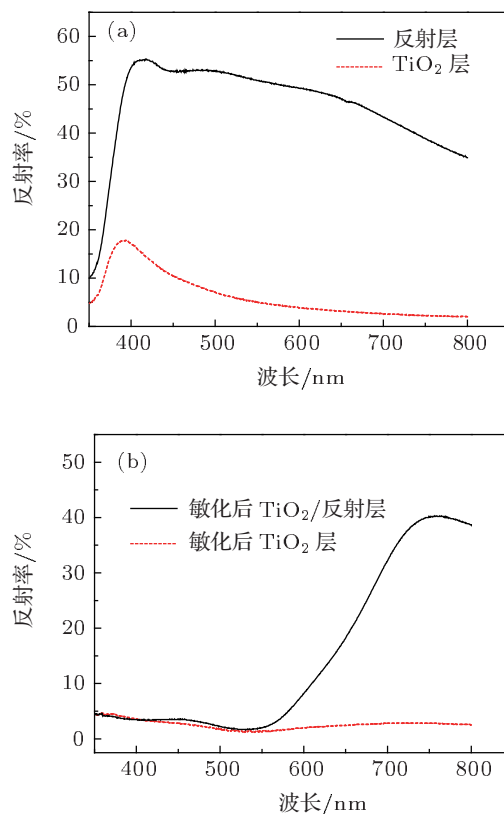


图 1 反射层对敏化前后  $\text{TiO}_2$  薄膜散射光谱的影响 (a) 敏化前; (b) 敏化后

频域内研究电子传输动力学过程中, 通常在稳定的背景光信号  $I_0$  上叠加正弦调制的小幅扰动光信号共同作用于 DSC, 此时电子产生过程  $G(x)$  为 [6]

$$G(x) = \eta \alpha I_0 (1 + \xi e^{i\omega t}) e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  是吸收系数,  $\eta$  是电子注入效率,  $I_0$  是入射光通量,  $x$  是  $\text{TiO}_2$  薄膜距离玻璃基底的距离,  $\zeta I_0$  是正弦调制振幅 ( $\zeta \ll 1$ ),  $\omega$  为调制角频率. 由于高浓度电解液的屏蔽作用, 光生电子在薄膜中是以扩散形式进行传输的, 而电子的复合过程一般认为是准一级反应. 基于以上考虑  $T(x)$  和  $R(x)$  可以表示为 [6,9]

$$T(x) = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad R(x) = \frac{n}{\tau_n}, \quad (3)$$

式中,  $D_n$  是电子扩散系数,  $\tau_n$  是电子寿命. 根据 (1)—(3) 式得出电子连续性方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta\alpha I_0(1 + \xi e^{i\omega t})e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau_n}. \quad (4)$$

借助 (4) 式可以分析 DSC 中调制光电流频率响应特性, 进而研究电子的输运过程 (即强度调制光电流谱 IMPS).

当 DSC 增加大颗粒反射层后 DSC 中光路比较复杂, 忽略导电玻璃上的光损失, 在 DSC 中发生的光路可以由图 2 表示. 入射光  $I_0$  从透明导电玻璃 (TCO) 入射, 由于染料的吸收遵照 Lambert-Beer 定律呈指数衰减, 吸收系数为  $\alpha$ . 当光通过膜厚为  $d$  的光活性层后到达大颗粒反射层界面时, 入射光衰减至  $I_0 e^{-\alpha d}$ , 随后被反射层折转回电池内部. (2) 式是基于入射光在敏化膜内按照一个方向呈指数衰减而描述的, 所以入射光被反射而折转的情况就不适合用 (4) 式来分析. 考虑反射层的光路折转因素, 这里将建立一个含有光路折转的电子连续性方程. 设反射层的反射率为  $R'$ , 折转后的光仍然遵照 Lambert-Beer 定律呈指数衰减, 则正弦调制的小幅调制光参与下的电子产生过程  $G(x)$  为

$$G(x) = \eta\alpha I_0(1 + \xi e^{i\omega t}) \times (e^{-\alpha x} + R' e^{-\alpha d} \cdot e^{-\alpha(d-x)}). \quad (5)$$

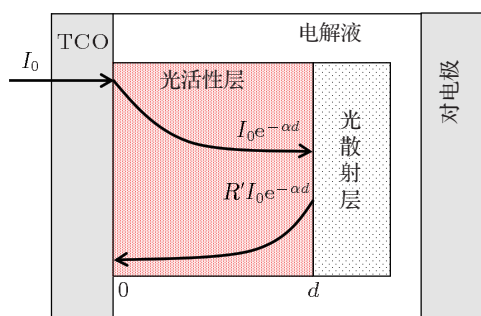


图 2 含有反射层的 DSC 中光路示意图

反射层不改变电子的传输和复合过程的机理, 则含有光路折转的电子连续方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta\alpha I_0(1 + \xi e^{i\omega t})(e^{-\alpha x} + R' e^{-\alpha d} \cdot e^{-\alpha(d-x)}) + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau_n}, \quad (6)$$

这样就可以利用建立的模型 (6) 式来计算不同反射条件  $R'$  下调制光电流频率响应特性. 求解 (6) 式的边界条件为 [6]

$$k_{\text{ext}} n(0, t) = D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0},$$

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d} = 0, \quad (7)$$

式中,  $k_{\text{ext}}$  为基底位置 ( $x = 0$ ) 电子的抽取速率.

光吸收系数的倒数  $\alpha^{-1}$  为光在薄膜中的吸收深度, 它与薄膜厚度  $d$  的比值  $\alpha d$  越大, 表明薄膜对光的吸收越强. 图 3(a) 为在弱吸收 ( $\alpha d = 0.4$ ) 条件下 IMPS 的频率响应  $\phi$  的 Nyquist 图模拟时, 横纵坐标已归一化. 此时吸收深度约为  $10 \mu\text{m}$ , 大于  $\text{TiO}_2$  薄膜的膜厚, 一部分入射光可以到达大颗粒反射层, 反射层将光折转回电池内部. 图 3(a) 表明 IMPS 的频率响应依赖于  $R'$  变化, 随着反射率  $R'$  增大时, IMPS 曲线逐渐向实轴的正方向移动. 单色光的光电转化效率 (IPCE) 可以由 IMPS 频率  $\omega = 0$  时与实轴交点得到 [10]. IPCE 同样依赖于  $R'$  变化, 随着反射率  $R'$  增大, IPCE 逐渐增加. 图 3(b) 为在强吸收 ( $\alpha d = 1.6$ ) 条件下 IMPS 的频率响应  $\phi$  的 Nyquist 图. 与弱吸收条件不同, 由于此时染料的吸收较强, 光的吸收深度约为  $2.5 \mu\text{m}$ , 小于  $\text{TiO}_2$  薄膜的膜厚, 大部分入射光没有到达反射层, 所以 IMPS 的频率响应和 IPCE 依赖  $R'$  的程度较小.

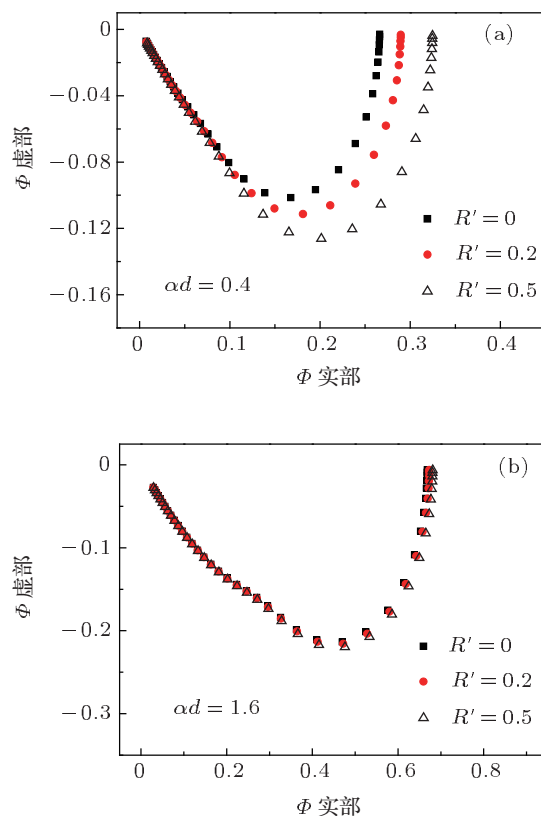


图 3 膜厚  $d = 4 \mu\text{m}$ , 电子寿命  $\tau_n = 0.1 \text{ s}$ , 电子扩散系数  $D_n = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  时, 不同吸收条件 IMPS 的频率响应模拟 (a) 弱吸收条件  $\alpha d = 0.4$ ; (b) 强吸收条件  $\alpha d = 1.6$

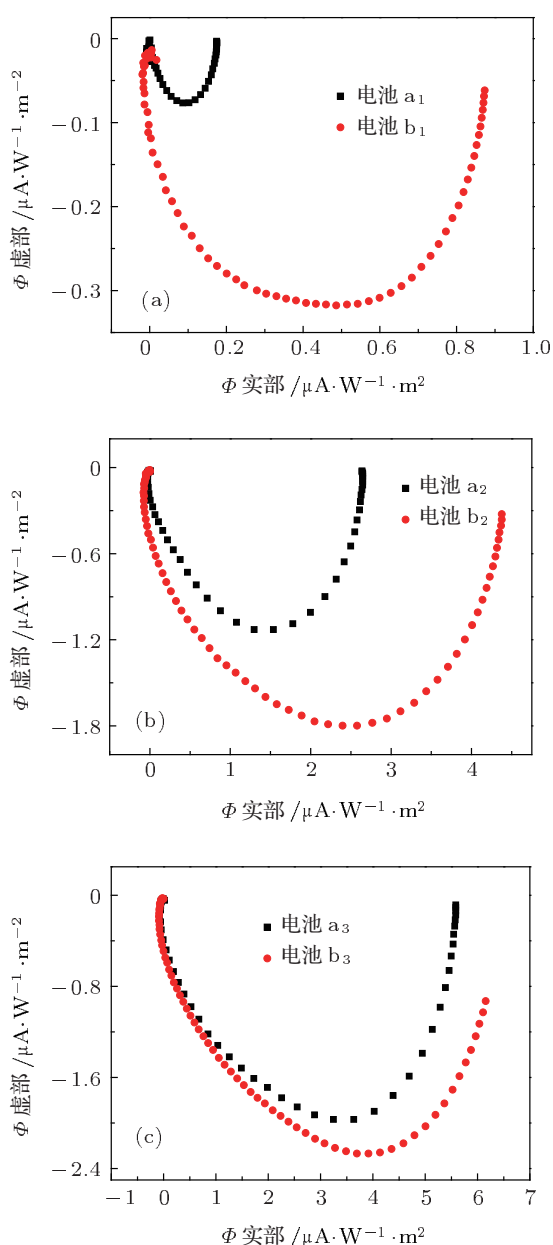


图4 改变活性层厚度时反射层对 IMPS 频率响应的影响 (a)  $d = 2.6 \mu\text{m}$ ; (b)  $d = 10.7 \mu\text{m}$ ; (c)  $d = 29.3 \mu\text{m}$

为了验证计算结果, 当入射光吸收深度一定时, 改变薄膜厚度相当于改变  $R'$ . 对于 N719 染料敏化的 DSC, 选择 625 nm 作为入射光测试 IMPS 来验证模型计算结果. 图 4 为改变光活性层厚度时反射层对 IMPS 频率响应的影响. 当膜厚为  $2.6 \mu\text{m}$  时, 由于薄膜较薄, 大部分入射光能够穿过活性层而被反射层折转, 此时对应于  $R'$  较大的情况. 与不含反射层 DSC 相比, 含有反射层 DSC 的 IPCE 增大了近 4 倍; 当膜厚增加至  $29.3 \mu\text{m}$  时, 只有很少部分入射光能够穿过薄膜而被反射层折转, 此时对应于  $R'$  较小的情况, 含有反射层 DSC 的 IPCE 只增

大 15%. 而当膜厚为  $10.7 \mu\text{m}$  时,  $R'$  处于上述两者之间, IPCE 增大约为 68%. 实验结果与建立含有光路折转的电子连续性方程计算的结果符合较好.

通过计算和实验结果表明, 在含有反射层的 DSC 中, 研究 DSC 电子传输过程不仅要考虑光吸收系数、薄膜厚度, 还要考虑大颗粒反射等因素. 图 5 为不同膜厚下反射层对电子传输时间  $\tau_d$  的影响. 增加反射层的 DSC 电子传输时间缩短, 表明反射层能够使电子传输过程加快, 并且当膜较薄时这种加快传输现象尤其明显. 由于  $\text{TiO}_2$  带隙之中存在很多呈指数分布的陷阱, 陷阱与导带之间不断地交换电子, 导带中的电子陷入陷阱后通过热激发回到导带中, 即所谓的“俘获/脱俘”过程. 电子由激发态染料注入  $\text{TiO}_2$  导带后直至被导电基底收集的整个传输过程不断地受到陷阱的俘获/脱俘影响 [11]. 当膜厚为  $2.6 \mu\text{m}$  时, 大部分入射光被反射层折转后被染料再度吸收, 所以能够向反射层附近的  $\text{TiO}_2$  薄膜中注入更多的电子. 与不含反射层相比, 电子准费米能级提升导致较深陷阱被电子填充, 电子只能在较浅的陷阱与导带之间交换电子. 这种情况下电子在陷阱中停留时间缩短, 俘获/脱俘影响减小使得电子传输过程加快 [12]. 膜厚增加时被反射层折转的入射光减少, 电子准费米能级升高不如  $2.6 \mu\text{m}$  明显, 所以电子传输加快程度降低.

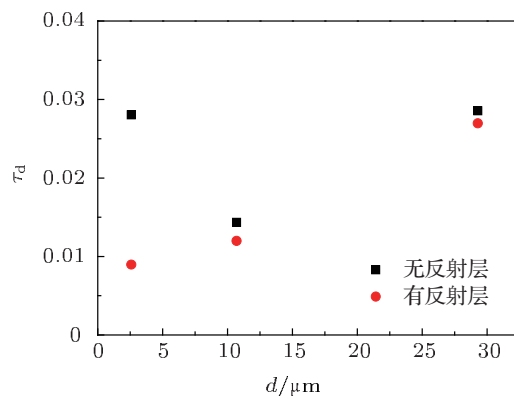


图5 不同膜厚下反射层对电子传输过程的影响

## 4 结论

本文基于 DSC 光阳极的双层结构, 考虑入射光被反射层折转因素, 建立了一个光路折转的连续性方程. 借助建立的模型, 分析不同反射率和光吸收条件下的调制光电流频率响应. 实验表明, 建立的模型反映了 DSC 内部光路折转时调制光电流频

率响应. 同时分析不同膜厚下光路折转对电子传输特性的影响机理, 结果表明增加反射层导致较深陷

阱被电子填充, 缩短了电子在陷阱中的停留时间, 减小了俘获/脱俘影响, 使电子传输过程加快.

- 
- [1] Oregan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Bala H, Shi L, Jiang L, Guo J Y, Yuan G Y, Wang L B, Liu Z R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088101 (in Chinese) [哈日巴拉, 师兰, 姜磊, 郭金毓, 袁光瑜, 王李波, 刘宗瑞 2011 物理学报 **60** 088101]
- [3] Yella A, Lee H W, Tsao H N, Yi C Y, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W G, Yeh C Y, Zakeeruddin S M, Gratzel M 2011 *Science* **334** 629
- [4] Hore S, Vetter C, Kern R, Smit H, Hinsch A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 1176
- [5] Hu L H, Dai S Y, Weng J, Xiao S F, Sui Y F, Huang Y, Chen S H, Kong F T, Pan X, Liang L Y, Wang K J 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 358
- [6] Dloczik L, Ieperuma O, Lauermann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [7] Liu W Q, Kou D X, Hu L H, Huang Y, Jiang N Q, Dai S Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5141 (in Chinese) [刘伟庆, 寇东星, 胡林华, 黄阳, 姜年全, 戴松元 2010 物理学报 **59** 5141]
- [8] Oekermann T, Zhang D, Yoshida T, Minoura H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2227
- [9] Bisquert J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 325
- [10] Fisher A C, Peter L M, Ponomarev E A, Walker A B, Wijayantha K G U 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 949
- [11] Bisquert J, Vikhrenko V S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2313
- [12] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543

# Effect of light path folding on the properties of electron transport in dyesensitized solar cell\*

Liu Wei-Qing<sup>1)2)</sup> Kou Dong-Xing<sup>1)</sup> Hu Lin-Hua<sup>1)</sup> Dai Song-Yuan<sup>1)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Key Laboratory of Nondestructive Testing of Ministry of Education, School of the Testing and Photoelectric Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

(Received 24 December 2011; revised manuscript received 11 January 2012)

## Abstract

In this paper, an electron continuity equation with light path folding is developed based on the reflection structure of photoanode in a dye sensitized solar cell (DSC). The characteristics of modulated photocurrent frequency response are calculated, and the effects of light path folding on electron transport property are studied under different absorption and reflection conditions. Intensity modulated photocurrent spectroscopy measurements show that the established model reflects the actual characteristic of the response to modulated photocurrent frequency when the light path is folded inside the DSC. The kinetic of electron transfer process depends on the light absorption coefficient, film thickness and large particle reflection ability and other factors in DSC with reflector structure. The deep trap is filled and residence time of electron in trap is shortened. It is attributed to the fact that the light path folding reduces the effect of trap/detrapping and accelerates the electron transportation.

**Keywords:** dye sensitized, solar cell, light path folding, electron transport

**PACS:** 82.20.Wt, 73.40.Qv, 78.20.Bh

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00700), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050603), the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-326), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20110490835).

† E-mail: sydai@ipp.ac.cn