

染料敏化太阳电池中 TiO_2 膜内电子传输 和背反应特性研究*

梁林云 戴松元[†] 方霞琴 胡林华

(中国科学院等离子体物理研究所太阳能材料与工程研究室, 合肥 230031)

(2007 年 3 月 13 日收到, 2007 年 7 月 13 日收到修改稿)

采用强度调制光电流谱 (IMPS) 和强度调制光电压谱 (IMVS) 研究电池内部电子传输机理和电子背反应动力学特性. 利用理论表达式对不同 TiO_2 多孔膜厚度 (d) 的电池实验数据进行了拟合, 得到了电池的吸收系数 (α)、电子扩散系数 (D_n)、电子寿命 (τ_n)、电子传输时间 (τ_d) 和入射单色光光电转化效率 (IPCE) 等微观参数的数值. 研究表明, 膜薄有利于加快电子传输, 膜厚有利于提高光生电子浓度, 进而从微观层面上研究了薄膜厚度对于电池内部电子产生、传输和复合过程的影响.

关键词: 染料敏化, 太阳电池, IMPS/IMVS, 传输

PACC: 8630J, 7360F, 3365, 7220J

1. 引言

染料敏化太阳电池 (DSC) 是一种新型光化学太阳电池, 相比于传统太阳电池, 具有成本低、制作工艺简单和环境友好等特点, 受到了人们的广泛关注^[1-5]. DSC 主要是由透明导电玻璃、纳米 TiO_2 多孔半导体薄膜、染料光敏化剂、电解质和反电极五个部分组成. 纳米 TiO_2 多孔薄膜在 DSC 中起着关键作用^[6,7], 由于它的多孔性, 相比于单晶材料有更大的比表面积和更高的染料分子覆盖率, 所以半导体电极有很大的光吸收系数和光电转换效率^[8,9]. 电子在 TiO_2 膜内传输过程中, 由于纳米 TiO_2 颗粒很小, 同时受到渗入膜内电解质的屏蔽作用, TiO_2 电极中的内建电势可以忽略, 因而在研究电子在多孔薄膜内传输的性能时, 可以不考虑电子的漂移^[10,11]. 这样一来, 电子在半导体薄膜中的输运主要是扩散运动. 电解质溶液渗透在纳米多孔的体系中, 对于比表面积很大的纳米多孔薄膜来说, 与电解质的接触是影响电子输运中一个很重要的因素, 这也使得研究体系更加复杂.

非稳态技术对于理解在半导体、电解质界面光

化学反应的基本动力学过程和机理有很大的贡献. 通常外界扰动的类型包括光照强度或电极电势的改变. 一种很有效的技术就是 IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy) 和 IMVS (intensity-modulated photovoltage spectroscopy)^[12,13], 其主要原理为: 用单色光照射 (直流光照) TiO_2 电极, 入射光由直流背景部分 I_0 和振幅较小的调制光强 $\delta(t)$ 两部分组成. 用小振幅的调制光强 (调制光强大约是直流光强的 10%) 有三个优点: 首先是能够使描述电荷传输、复合和被表面态俘获的方程线性化, 可以用一级动力学方程描述; 其次, 使入射光照射情况下半导体中能带弯曲、空间电荷层电容和多数载流子浓度等与暗平衡下的情况近似相同; 最后, 扩散系数主要是由直流光照强度决定的, 可以观察到电子扩散系数随光强变化的关系. 由于外部测量的光电流和光电压响应与内部流入多孔薄膜的光电流和电池内部复合过程相对应, 因此, 在短路情况下, IMPS 提供了电荷传输和背反应动力学信息, 可以得到电荷传输和复合的速率常数. 在开路情况下, 利用 IMVS 可以测量电子寿命. 两种实验手段对于认识和了解 DSC 中载流子传输和复合过程提供了全新的视角.

本文拟采用 IMPS/IMVS 两种实验手段研究 DSC

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2006CB22600) 和安徽省科技攻关项目 (批准号: 06012024A) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sydai@ipp.ac.cn

中不同 TiO₂ 薄膜厚度对于电子产生、传输和复合过程的影响,从微观的层面上进一步了解电池内部的电子运输机理,为下一步研究 TiO₂ 膜微结构和形貌与电池内部微观参数之间的关系打下基础,通过实验控制膜的微结构和形貌,以达到提高电池性能的目的。

2. 理论部分

2.1. IMPS 部分

图 1 为电池结构的简单示意图.在忽略光散射的情况下,DSC 中电子产生、扩散和复合过程采用下面连续性方程来描述^[12]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \eta\alpha I_0 e^{-\alpha x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} - \frac{n_0 - n}{\tau_n}, \quad (1)$$

其中, α 是吸收系数,是入射光波长的函数 $\alpha(\lambda)$, η 是电子注入效率, I_0 是入射光通量, D_n 是电子有效扩散系数, n 是电子浓度, n_0 是暗态下电子浓度, τ_n 是电子寿命, x 是距玻璃基底的距离,如图 1 所示.(1)式中右边第一项描述了光生电子的产生速率,第二项是电子在纳米多孔薄膜中的传输速率,最后一项是电子复合速率。

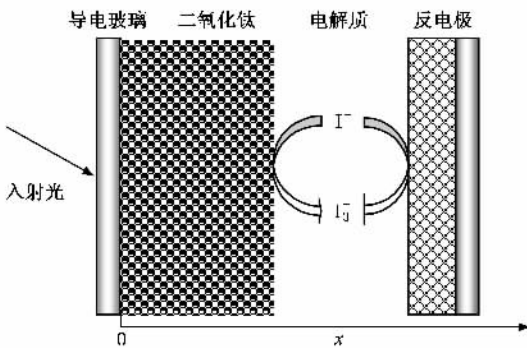


图 1 DSC 结构示意图

方程 (1) 是非线性的,为了能够使得方程得到解析解,采用短脉冲的正弦周期性光强叠加在直流稳态照明光强上,光通量可以写为

$$I(t) = I_0 [1 + \delta(t)], \quad (2)$$

其中周期函数的形式为 $\delta(t) = e^{i\omega t}$,调制光强的强度约为 I_0 的 10%。

对于由 TiO₂ 薄膜一侧照明的情况,边界条件

$$k_{\text{ext}} n(0, t) = D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=d} = 0, \quad (4)$$

其中, d 为 TiO₂ 薄膜的厚度.(1)式的解可以表示为下面的形式:

$$n(x, t) = (Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x} + Ce^{-\alpha x})e^{i\omega t}, \quad (5)$$

其中

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{1}{D\tau} + \frac{i\omega}{D}\right)}, \quad (6)$$

系数 A, B, C 的值文献中已给出^[12],交流光电流为

$$\begin{aligned} j(\omega) &= qD \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \\ &= D(A\gamma - B\gamma - C\alpha), \end{aligned} \quad (7)$$

其中, q 为单位电荷,光电转换效率为

$$\Phi(\omega) = \frac{j(\omega)}{qI_0}, \quad (8)$$

即

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \\ &\times \frac{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d} + 2\alpha \frac{e^{-\alpha d} - e^{-\gamma d}}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} + e^{-\gamma d} + \frac{D\gamma}{k_{\text{ext}}}(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})}. \end{aligned} \quad (9)$$

测量的外部光电流由于受电极和溶液的电阻及电极电容的影响而衰减,外部测量的光电流可以通过(7)式乘以衰减因子 T 得到:

$$T = \frac{1 - i\omega RC}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = \frac{1}{1 + i\omega RC}, \quad (10)$$

这里 R 是串联电阻, C 是电极电容. R 和 C 的值都可以在相同照明条件下的阻抗谱测量得到.电子传输时间由下面的公式给出:

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_{\text{min}}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{min}}}, \quad (11)$$

此处 f_{min} 是指 IMPS 图谱中响应曲线虚部最低点所对应的频率值。

2.2. IMVS 部分

在开路情况下,假定在 TiO₂/TCO 界面和 TiO₂/电解质界面处没有电子流入或流出 TiO₂ 膜^[14],方程 (1) 的边界条件可以写为

$$\frac{dn(x)}{dx} \Big|_{x=0} = 0, \quad (12)$$

$$\frac{dn(x)}{dx} \Big|_{x=d} = 0. \quad (13)$$

在调制光强的振幅很小以及在忽略对导电玻璃充电的情况下,调制光电压 ΔV_{oc} 的变化将依赖于 $n(0)$ 的改变.解方程 (1), ΔV_{oc} 的交流部分有这样的

关系式：

$$\Delta V_{oc} \sim \frac{\phi I_0 \alpha}{k_r - mD\alpha^2 + i\omega} \left(1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{2\exp(-ad) - \exp(\gamma d) - \exp(-\gamma d)}{\exp(\gamma d) - \exp(-\gamma d)} \right). \quad (14)$$

为了得到 IMVS 的反应时间常数,由下面的表达式近似描述(14)式：

$$\operatorname{Re}(\Delta V_{oc}) = \frac{X_1}{1 + (\omega\tau_n^{\operatorname{Re}})^2}, \quad (15)$$

$$\operatorname{Im}(\Delta V_{oc}) = -\frac{X_2 \omega\tau_n^{\operatorname{Im}}}{1 + (\omega\tau_n^{\operatorname{Im}})^2}, \quad (16)$$

式中 X_1 和 X_2 是标度因子,通过拟合实验曲线获得。 $\tau_n^{\operatorname{Re}}$ 和 $\tau_n^{\operatorname{Im}}$ 分别是 IMVS 图谱拟合得到的实部和虚部电子寿命。

3. 实验部分

详细的纳米 TiO_2 多孔薄膜电极、染料、电解液的制备和电池的组装可参见文献[15—17]。DSC 的光伏性能的测试条件：太阳模拟器(氙灯,300SQ, AM1.5, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光斑面积 $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$, 光强不均匀性小于 3%, 中国科学院长春光机所), 数据源表(Keithley 2420, USA), 光强的标定是通过标准单晶硅电池(国防 3004 校准实验室, 编号:0035)来校准。测试过程和数据输出是通过 Testpoint 软件自动完成。用轮廓仪(XP-2, Ambios Technology Inc, USA)测量所得纳米 TiO_2 多孔薄膜的厚度。使用德国 ZAHNER 公司的 CIMPS 系统进行 IMPS/IMVS 测试, 光源由 PP210 驱动的波长为 470 nm 的蓝色发光二极管提供, 正弦扰动光强为直流光强的 10%, 频率范围为 3 kHz—0.1 Hz。

4. 结果和讨论

编号为 A, B, C, D, E 的电池是由膜厚分别为 $4.6 \mu\text{m}$, $7.7 \mu\text{m}$, $11.5 \mu\text{m}$, $16.0 \mu\text{m}$ 和 $21.0 \mu\text{m}$ 的 TiO_2 薄膜制备而成, 其他实验条件都一致。通常情况下, IMVS/IMPS 图谱可以用 Bode 图或 Nyquist 图表示。IMVS 实验数据采用 Nyquist 图形式进行拟合; IMPS 实验数据采用 Bode 图形式进行拟合, 这样拟合得到的数据比 Nyquist 图拟合得到的数据更加精确。拟合程序采用非线性最小二乘法算法。实验测量得到的调制光电流是频率的复函数, 光电流响应滞后于光源频率的变化, 相角的范围在 0° — 120° 之间。RC 时间

常数在高频部分对于 IMPS 的线型影响比较大, 使得曲线能很快趋向于零点, 但在低频的部分基本上不受其影响。

4.1. 拟合 IMVS 得到的图谱

拟合 IMVS 的实验数据采用 Nyquist 图谱, 由表达式(15)和(16)分别对不同膜厚的编号为 A, B, C, D, E 电池光电电压的实部和虚部数据进行拟合^[14], 实验测试数据和拟合结果比较符合。这里只给出电池 A 的拟合结果, 具体的 IMVS 实验图谱如图 2。得到的 τ_n 值实部与虚部值相比较接近, 通常 τ_n 取 IMVS 图谱拟合光电电压虚部数据得到的值。详细的拟合数值参见表 1。由表 1 可以看出, 随着膜厚的增加, τ_n 值增大。原理上, 光生电子与电解质溶液中 I_3^- 离子的背反应决定了 τ_n 的值^[18], τ_n 相应于光生电子从注入到 TiO_2 导带开始到其转移到氧化还原体系中的时间间隔。 τ_n 越长, 说明 DSC 内部电子与电解质中 I_3^- 离子的复合速率越慢。由于电池内部的主要复合反应是 TiO_2 导带电子和电解质中氧化还原对之间的反应, 而复合速率是与电子在缺陷之间的跃迁频率相关的^[19], 随着膜厚的增加, TiO_2 薄膜的缺陷浓度亦增加, 电子在缺陷之间跃迁频率增大, 则电子在缺陷内停留的时间增加, 这样延迟了电子与 I_3^- 离子的复合时间, 电子与 I_3^- 离子的复合速率变慢, 故 τ_n 增大。

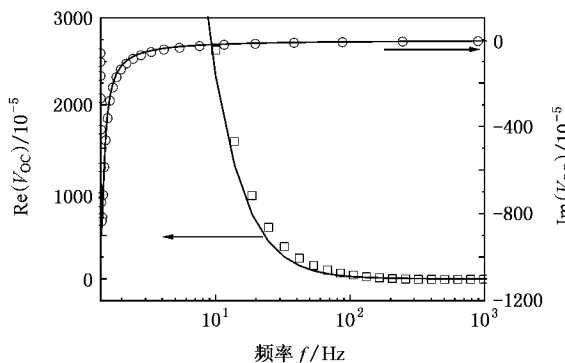


图 2 电池 A 的 IMVS 图谱(拟合得到的参数值: $X_1 = 0.0179$, $\tau_n^{\operatorname{Re}} = 0.041 \text{ s}$, $X_2 = 0.0174$, $\tau_n^{\operatorname{Im}} = 0.042 \text{ s}$)

4.2. 拟合 IMPS 得到的图谱

图 3 是利用光电流表达式(7)对实验数据进行拟合得到电池 A 的 IMPS 图谱,由图可知拟合结果是比较好的.输入的已知参数:膜厚和电子寿命(IMVS 拟合得到),结果给出 DSC 中的 α 和 D_n 的值,见表 1.同时给出 RC 时间常数数值,拟合得到的 RC 值和文献报道的相一致^[12].通过拟合试验数据得到 α 值,由表 1 可知随着膜厚 d 的增加, α 值逐渐增大,这是由于膜厚增加时,染料分子吸附量增加,导致 α 值增大.当膜厚为 $4.6 \mu\text{m}$ 时, α 值明显偏低,仅为 845 cm^{-1} ,表明 TiO₂ 膜很薄时,膜吸附的染料分子较少,不能有效吸收太阳光,产生的光生电子较少,这对于提高电池的电流密度是不利的.拟合得到的 D_n 值是电子有效扩散系数,由于 TiO₂ 薄膜是多孔结构的,存在大量的缺陷和表面态,电子在传输过程中会不断经历缺陷的俘获和脱俘过程,阻碍了电子的扩散,有效扩散系数充分描述了这种不同于单晶情况下的扩散过程,使得分析更加简便.由于 D_n 值取决于膜内光生电子浓度梯度、电子被缺陷俘获的概率等,是综合竞争的结果,反映了存在浓度梯度时电子传输的难易程度.膜厚为 $4.6 \mu\text{m}$ 、 $7.7 \mu\text{m}$ 和 $11.5 \mu\text{m}$ 时, D_n 值随着膜厚的增加而增大,因为此时随着膜厚的增加,染料分子吸附量增加,产生的光生电子数增多,膜内的电子浓度梯度增大,使得 D_n 值逐渐增大;而当膜厚达到 $16 \mu\text{m}$ 时, D_n 值开始随着膜厚的增加而减小,这是因为膜厚继续增加时,由于缺陷浓度的增加以及电子传输路径的增长,缺陷俘获和脱俘电子的概率更大,使得电子扩散愈加困难,故 D_n 值开始减小.

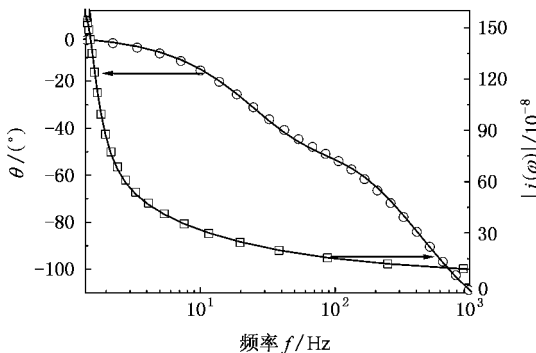


图3 电池 A 的 IMPS 反应图谱(参数值: $d = 4.6 \mu\text{m}$; $\tau_n = 0.042 \text{ s}$; $I_0 = 1.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $R = 35 \Omega$; $C = 1 \times 10^{-5} \text{ F}$ 拟合得到的参数值: $D = 1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 845 \text{ cm}^{-1}$)

在短路情况下,电子传输时间可以通过(11)式来计算, τ_d 相应于电子传输和复合两个过程,依赖于自由电子与缺陷电子之间的比率和电子在导带中的扩散系数^[20].得到的 τ_n 值均比 τ_d 值高一个数量级,这和文献报道比较一致^[21], τ_d 只有小于 τ_n 才能在有限的寿命时间内成功传输到收集电极上.当膜厚小于 $11.5 \mu\text{m}$ 时, τ_d 随着膜厚的增加而增加,膜厚超过 $16.0 \mu\text{m}$ 时, τ_d 开始减小,这可能是由于缺陷电子增多以及扩散系数减小导致的.

电子扩散长度可以通过扩散系数和电子寿命计算得出^[16]:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}. \quad (17)$$

分别计算出五种电池的 L_n 值,见表 1. L_n 值受到 TiO₂ 膜内电子扩散和电子背反应的共同影响, L_n 越大,电子的收集效率越高.对于液体电解质电池, L_n 一般在 $10 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 之间变化^[16],而此次的电池 L_n 最大只有 $13.2 \mu\text{m}$,可见大量的光生电子在没有到达收集电极就被复合了,电子的收集效率较低,这可能是制约电池性能的一个重要因素.虽然膜厚为 $4.9 \mu\text{m}$ 时 L_n 大于膜厚,但此时由于纳米薄膜吸附的染料分子很少,光激发产生的光生电子很少,最终电池性能较差.而增加膜厚,电子扩散更加困难,电子复合概率增加,远离收集电极的电子未传输到电极即被复合了,电子收集效率下降,使得 L_n 减小.

IPCE 的值可以根据 IMPS 实验中 Nyquist 图谱中响应曲线在低频区与实轴交点所对应实轴上的值得到.IPCE 可以用下面的表达式计算^[18]:

$$\text{IPCE} = f\eta H, \quad (18)$$

其中 f 是染料吸收光部分,联系到体系吸收光的能力,依赖于半导体的比表面积和染料分子的消光系数. η 是净电子注入效率,是由氧化态的染料分子 D^+ 被 I^- 再生还原和电子与氧化态的染料分子 D^+ 复合之间的竞争决定. H 是收集效率,由入射光生电子的收集与其和空穴之间的复合竞争决定.膜厚为 $4.6 \mu\text{m}$ 时,IPCE 的值仅为 0.29,表明此时 DSC 的光电转化效率较差,随着膜厚的增加 IPCE 值逐渐增大,膜厚为 $16.0 \mu\text{m}$ 时达到最大值 0.72;当膜厚增加到 $21 \mu\text{m}$ 时,IPCE 值降低为 0.68.见表 1. IPCE 的值取决于 f , η 和 H 的乘积.电子由激发态染料分子的注入效率可以近似认为是 100%^[22],故 η 为 1;因为膜厚增加导致其比表面积增大,所以 f 随着膜厚的

增加而增大;只有 H 因子有待实验确定.当膜厚小于 $16.0 \mu\text{m}$ 时,IPCE 值逐渐增大主要归因于 f 的增加,电子扩散系数和扩散长度随膜厚增加而导致收集效率也增大;膜厚为 $16.0 \mu\text{m}$ 时,尽管 H 值在减

小,但其不占主导作用,所以 IPCE 仍增大;IPCE 值在 $21.0 \mu\text{m}$ 时减小,这主要是由于 H 值减小导致的,因为此时电子损失较多,电子收集效率显著下降, f 值增加较小, H 占主导作用.

表 1 拟合 IMVS/IMPS 实验数据得到的参数值

No.	$d/\mu\text{m}$	τ_n/s	α/cm^{-1}	$D_n/10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\tau_d/10^{-3} \text{s}$	$L_n/\mu\text{m}$	IPCE/%
A	4.6	0.042	845	1.43	4.9	7.7	29
B	7.7	0.049	1321	2.56	6.4	11.3	57
C	11.5	0.057	1564	3.06	8.6	13.2	71
D	16.0	0.065	1731	2.28	3.8	12.1	72
E	21.0	0.068	1959	1.53	3.8	10.2	68

由于电池内部结构比较复杂,例如不同孔洞率的纳米 TiO_2 薄膜影响染料分子的吸附量,影响电解质渗透到多孔薄膜内的程度^[23];或不同的纳米 TiO_2 颗粒尺寸导致膜比表面积不同^[24],影响颗粒之间的电接触以及与电解质的接触面积等等,均会影响电子的产生、扩散和复合速率,导致分析比较困难.由前面的分析可知,膜厚很薄时,电子传输速率较快,但此时产生的光生电子数少,限制了 DSC 的光电性能.随着膜厚的增加,染料分子的吸附量增加,光生电子数相应增多,但此时由于膜厚增加使得电子传输更加困难,相当大一部分电子在到达收集电极前就复合掉了.所以膜厚的选择应综合电子产生、传输和复合三个方面的因素,从我们分析和实验的结果来看,膜厚的值应在 $10\text{--}20 \mu\text{m}$ 范围内最佳.

4.3. 电池的光伏特性曲线

图 4 是编号 A, B, C, D, E 的电池在光强为 $100 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 AM1.5 光照下,获得的电池光电流-电压特性曲线.所有的电池均未加大颗粒散射层.五个电池的开路电压 (V_{oc}) 变化较小,短路电流密度 (J_{sc}) 差别比较大.见表 2. 电池的短路电流密度与吸收系数成正比,这是很容易理解的,吸收系数越大,产生的光生电子越多,故电池的短路电流密度越大.

开路电压随着膜厚增加而减小,因为膜厚增加伴随着 TiO_2 薄膜与电解质溶液的接触面积增大,导致电子的直接复合速率增大^[25].通常, DSC 的填充因子 (FF) 在 $0.6\text{--}0.8$ 之间,较低的填充因子反映了电池中存在较高的界面内阻和严重的电子复合问题,并且较高的电池内部损耗也导致了低的开路电压.这些结果与前文的 IMPS/IMVS 研究结果相一致.

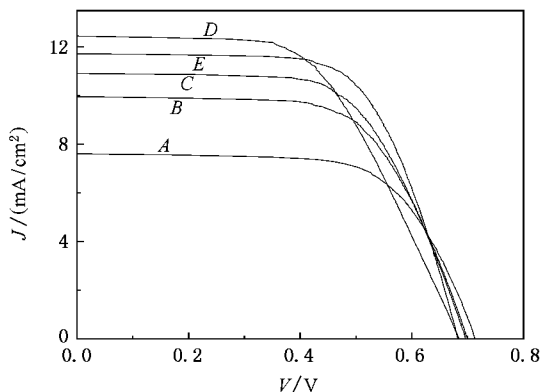


图 4 电池的 $I\text{-}V$ 曲线图

5. 结 论

采用 IMPS 和 IMVS 两种实验手段可以有效的

表 2 DSC 的光伏性能参数(电池面积为 0.25cm^2)

No.	$d/\mu\text{m}$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	$\eta/\%$
A	4.6	0.71	7.65	0.66	3.60
B	7.7	0.70	9.96	0.64	4.46
C	11.5	0.70	10.92	0.63	4.76
D	16.0	0.68	11.69	0.66	5.23
E	21.0	0.68	12.46	0.56	4.78

研究电池内部电子传输和背反应特性. IMPS/IMVS 理论模型拟合实验数据的结果表明:随着 TiO₂ 膜厚的增加, τ_n 值逐渐增大, τ_d 和 D_n 值则先增加然后逐渐减小, α 值逐渐增大. 从此分析结果得到的结论是:膜薄有利于电子的扩散而光生电子浓度较小, 厚膜有利于提高光生电子密度而电子扩散更加困难. 电池内部 TiO₂ 膜的厚度应取决于这两个竞争因素, 最佳的膜厚应选择在 10—20 μm 范围内. 计算得到 L_n 值最大仅为 13.2 μm , 这可能是制约电池性能的

主要因素. 在微观的层面上研究了膜厚对于电池内部电子产生、传输和复合过程的影响. 总的来说, 电子产生、传输和复合过程中任何一个环节都将影响到其最终的性能, 所以为得到性能更好的电池要从这三个方面综合考虑. TiO₂ 薄膜的性质如孔洞率和颗粒尺寸等, 以及各种膜处理方法如掺杂和 TiCl₄ 溶液处理等, 对于电子的输运特性均有较大影响. 利用本文中 IMPS/IMVS 两种分析方法进一步探索它们之间的联系是下一步的工作目标.

- [1] O'Regan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [2] Hegfeldt A, Gratzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [3] Meng Q B, Lin Y, Dai S Y 2004 *Physics*. **33** 177 (in Chinese) [孟庆波、林原、戴松元 2004 物理 **33** 177]
- [4] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元、孔凡太、胡林华、史成武、方霞琴、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [5] Kong F T, Dai S Y 2006 *Prog. Chem.* **18** 1410 (in Chinese) [孔凡太、戴松元 2006 化学进展 **18** 1410]
- [6] Dai S Y, Wang K J 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 953
- [7] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 493
- [8] Cao F, Oskam G, Meyer G J, Searson P C 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 17021
- [9] Hao Y Z, Yang M Z, Yu C, Cai S M 1998 *Acta Phys. Chim. Sin.* **14** 309 (in Chinese) [郝彦忠、杨迈之、余、蔡生民 1998 物理化学学报 **14** 309]
- [10] Schwarzburg K, Willing F 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5743
- [11] Van de Lagemaat J, Park N G, Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 2044
- [12] Dloczik L, Illeperuma O, Lauermann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [13] Schlichthorl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141
- [14] Schlichthorl G, Park N G, Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 782
- [15] Xu W W, Dai S Y, Fang X Q, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方霞琴、胡林华、孔凡太、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [16] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2135 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135]
- [17] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [18] Peter L M, Wijayantha K G U 2000 *Electrochim. Acta* **45** 4543
- [19] Nakade S, Saito Y, Kubo W, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8607
- [20] Park N G, Schlichthorl G, J van de Lagemaat, Cheong H M, Mascarenhas A, Frank A J 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3308
- [21] Kruger J, Gratzel M, Peter L M *et al* 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [22] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, Humphry B R, Mueller E, Liska P, Vlachopoulos N, Gratzel M 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 6382
- [23] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Kong F T, Xu W W, Wang K J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 12404
- [24] Lin Y, Xiao X D, Zhang D S, Xie P H, Zhang B W 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 1145 (in Chinese) [林原、肖绪瑞、张东社、谢普会、张宝文 2002 科学通报 **47** 1145]
- [25] Lee J J, Coia G M, Lewis N S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 5282

Research on the electron transport and back-reaction kinetics in TiO_2 films applied in dye-sensitized solar cells^{*}

Liang Lin-Yun Dai Song-Yuan[†] Fang Xia-Qin Hu Lin-Hua

(*Division of Solar Energy Material and Engineering ,Institute of Plasma Physics ,
Chinese Academy of Sciences ,Hefei 230031 ,China*)

(Received 31 March 2007 ; revised manuscript received 13 July 2007)

Abstract

The mechanics of electron transport and properties of back-reaction kinetics were investigated by intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) and intensity-modulated photovoltage spectroscopy (IMVS). The theoretical expression fitting the experimental data of five different porous TiO_2 films applied in DSC and the values of absorption coefficient (α) ,the diffusion coefficient (D_n) ,electron lifetime (τ_n) ,the electron transit time (τ_d) and IPCE can be obtained. The results showed that the electrons transit faster in the thinner films ,while the electron concentration increase in the thicker films. The influence of film thickness on the electron generation ,transport and recombination processes was investigated in the microscopic level in this paper.

Keywords : dye-sensitized , solar cell , IMPS/IMVS , transport

PACC : 8630J , 7360F , 3365 , 7220J

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202600) and the Anhui Province Key Technologies R & D Programme (Grant No. 06012024A).

[†] Corresponding author. E-mail : sydai@ipp.ac.cn