

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК ГРЕТЦЕЛЯ МЕТОДОМ FDTD

Кислов Д.А.

Оренбургский государственный университет,
Центр лазерной и информационной биофизики, г. Оренбург

Один из способов повышения КПД сенсibilизированных красителем солнечных элементов добавление в структуру пористого слоя диоксида титана, наночастиц металла. Действительно, на сегодняшний день опубликован ряд экспериментальных работ, в которых показано влияние наночастиц металла на работу ячеек, в частности на КПД. Так, например, в недавних работах сотрудников ЦЛИБФ ОГУ [1] показано, что при добавлении серебряных наночастиц диаметром 40 нм в структуру ячеек Гретцеля их КПД, в зависимости от концентрации наночастиц, возрастает в два и более раз.

Наряду с описанными выше публикациями известен ряд схожих экспериментальных работ зарубежных авторов. Так в работе [2] рассматривались сенсibilизированные красителем фотоячейки с инкапсулированными золотыми наночастицами. Полученные данные свидетельствуют о повышении КПД солнечного элемента. В работе [3] представлены результаты измерения основных параметров работы ячеек Гретцеля с наночастицами серебра. Получено увеличение основных параметров системы фотовольтаических ячеек, на 2011 год КПД системы с добавлением наночастиц серебра достигло 9%.

Однако, несмотря на достаточно убедительные экспериментальные доказательства существования описанных эффектов на сегодняшний день нет четкого объяснения их физической природы. Кроме того, не обнаружено работ, в которых была бы представлена исчерпывающая математическая модель влияния наночастиц металла на работу ячеек.

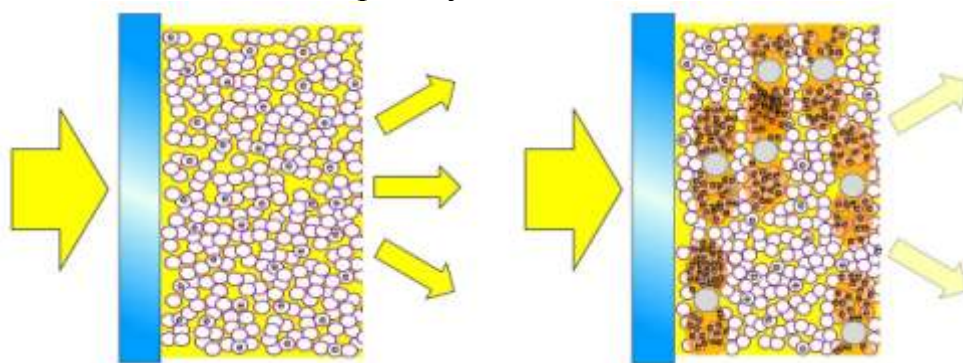


Рис.1 - Молекулы красителя в ячейке Гретцеля, попавшие в область локально усиленного ближнего поля металлической наночастицы, генерируют больше свободных носителей заряда

Уникальной особенностью металлических наночастиц является генерация очень сильных локальных электрических полей (так называемое ближнее поле или поле в ближней зоне) при поглощении квантов света определенной частоты

(плазмонный резонанс). У молекулы красителя или полупроводниковой квантовой точки попадающей в зону такого усиленного электрического поля в значительной степени меняются различные оптические характеристики, в частности сечение поглощения и сечение рассеяния [4-6]. На наш взгляд, данный эффект является одним из наиболее существенных при описании влияния наночастиц металла с плазмонными свойствами на работу ячеек Гретцеля. Основная идея исследования представлена на рисунке 1.

Для математического описания влияния наночастиц металла на поглощательную способность молекул органического красителя, по нашему мнению необходимо использовать модель, разработанную профессором Кучеренко М.Г. [7]. В данной работе показано, что если молекула красителя находится на некотором расстоянии от наночастицы серебра (или любого другого металла), изменяется скорость поглощения фотонов этой молекулой. Это связано с добавочным дипольным моментом, который возникает на молекуле красителя из-за переотражённого наночастицей электромагнитного поля падающей световой волны. Таким образом, при добавлении наночастиц металла изменяется коэффициент поглощения расположенных неподалеку молекул красителя из-за наведенной поляризации частицы металла.

Рассмотрим подробнее устройство исследуемых фотоячеек. На рисунке 3 показана система из спаянных между собой частиц диоксида титана (размеры частиц 25 нм), образующая сложную пористую структуру. В окружении частиц TiO_2 находится наночастица серебра (размер 40 нм). Поверхность пористого слоя диоксида титана покрыта тонким слоем органического красителя. В реальности благодаря наличию у молекул красителя функциональных групп – OH, –COOH и др., образуется прочная химическая связь с поверхностью наночастиц TiO_2 . Этот факт позволяет эффективно инжектировать электрон с возбужденного уровня энергии красителя в зону проводимости TiO_2 .

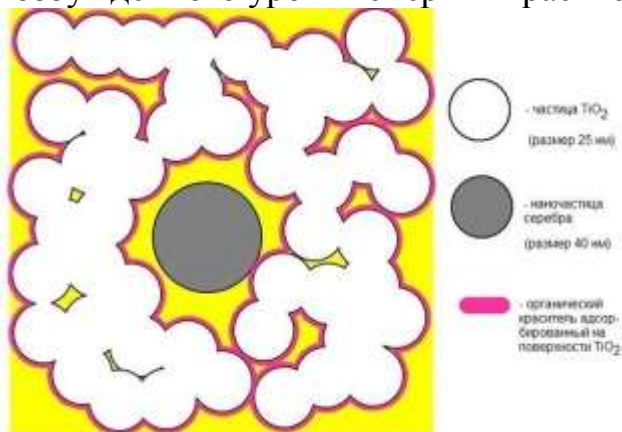
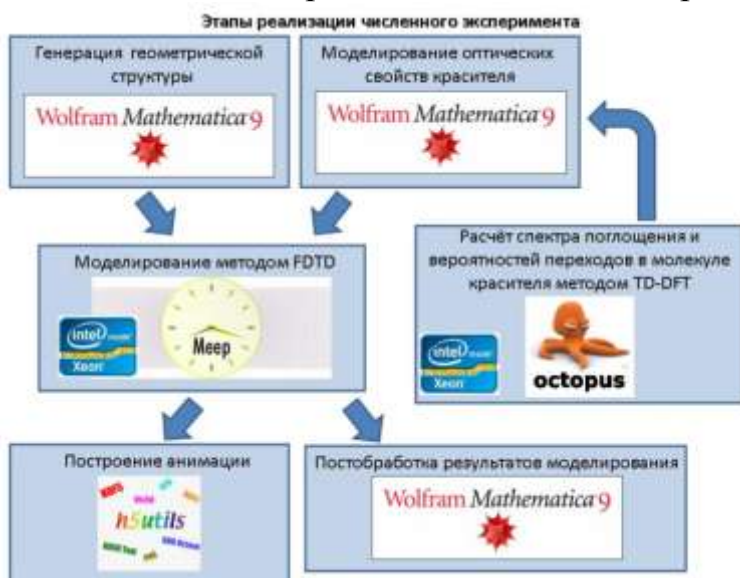


Рис. 3 – Схема сенсibilизированного красителем пористого слоя диоксида титана с наночастицей серебра.

В работе [8] были проведены исследования, в которых показано, что при определенных геометрических и спектральных параметрах возможно усиление поглощения света молекулами красителя в присутствии наночастиц серебра в десятки, а иногда и в сотни раз.

Для подтверждения выдвинутого предположения о влиянии наночастиц металла на работу солнечной батареи была реализована сложная геометрическая 3D модель ячеек Гретцеля с внедренными наночастицами серебра с учетом заданной пористости образца. Объектом моделирования являются наносферы из серебра в пористом слое диоксида титана, при облучении электромагнитной

волной в диапазоне от 390 до 650 нм. На рисунке 4 можно видеть схематическое изображение этапов моделирования.



Предварительная подготовка численного эксперимента осуществлялась в математическом пакете WOLFRAM MATHEMATICA 9.0. Здесь была сгенерирована сложная геометрическая структура ячейки Гретцеля. Написанная программа позволяет учитывать макро размеры образца, концентрацию наночастиц серебра, размеры

Рис. 4 – Схема этапов численного эксперимента наночастиц диоксида титана и серебра, а также пористость слоя диоксида титана. Кроме того, в коде программы при моделировании пористой структуры слоя диоксида титана реализована возможность регулировать глубину спекания отдельных наночастиц TiO_2 между собой.

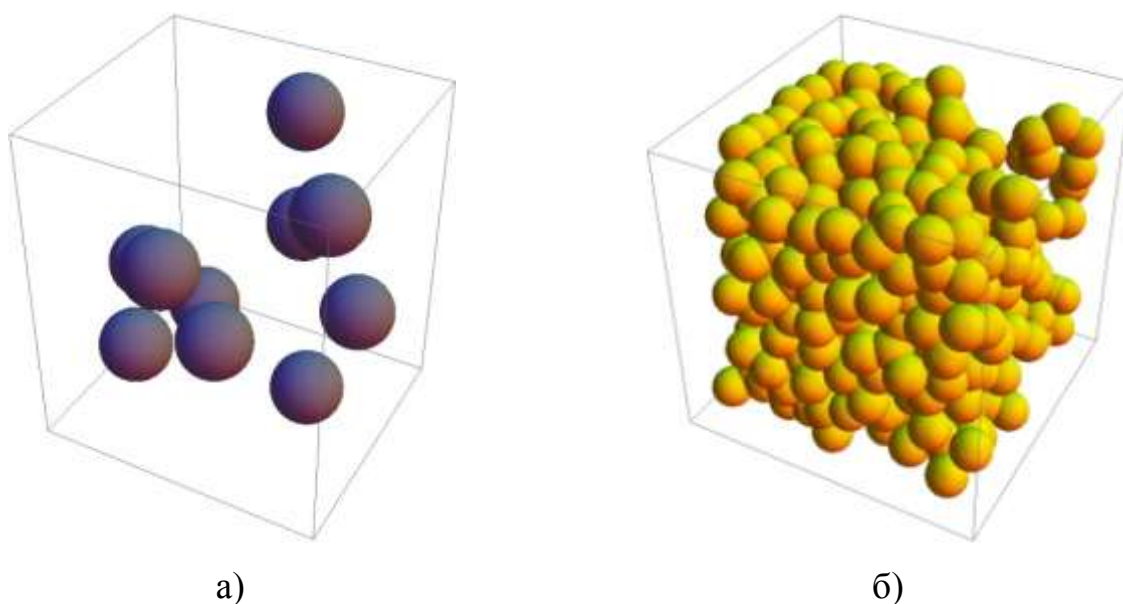


Рис. 5 – Схематическое расположение а) частиц серебра и б) частиц диоксида титана в счётной области полученное путём генерации в WOLFRAM MATHEMATICA 9.0

В пустом кубе со сторонами $500 \times 500 \times 500$ нм для начала случайным образом были размещены около 25 наночастиц серебра. Радиус наночастиц выбирался равным 45 нм. В программе контролировалось условие не пересечения наночастиц друг с другом. В результате моделирования получена 3D структура представленная на рисунке 5а. На выходе программа выдает текстовый файл с массивом координат $\{x,y,z\}$ центров сгенерированных наночастиц серебра. В дальнейшем этот файл использовался при генерации

скрипта для моделирования методом FDTD полей в программном пакете МЕЕР.

Далее в объем полученной трехмерной структуры также случайным образом добавлялись наночастицы TiO_2 . Радиус частиц 25 нм. На данном этапе в программе контролировалось несколько важных условий:

- наночастицы диоксида титана не должны выходить за границу куба;
- наночастицы диоксида титана не должны пересекаться с наночастицами серебра;
- пересечение наночастиц диоксида титана возможно, при этом глубина взаимного проникновения не должна превышать 10 нм [9];
- пористость получаемой структуры должно соответствовать наперед заданному значению. Из литературных источников [10-12] и наших предыдущих независимых экспериментов значение пористости было выбрано равным 50%.

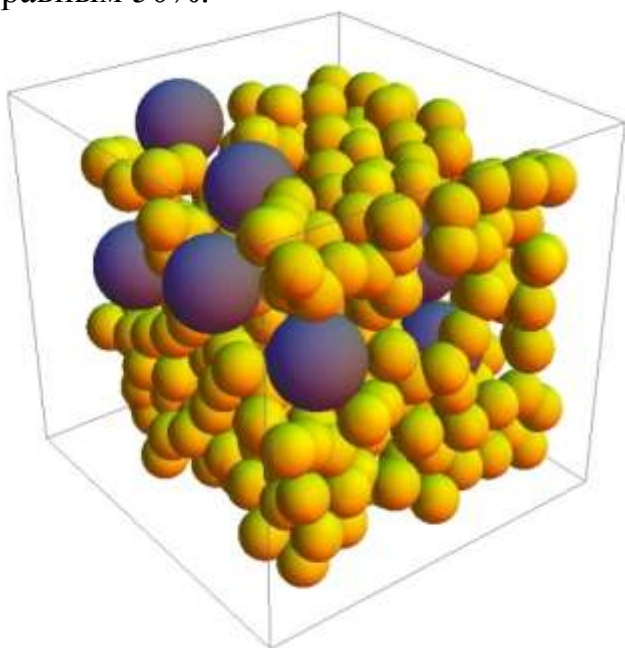


Рис. 6 - 3D образец ячейки Гретцеля состоящий из наночастиц диоксида титана и серебра

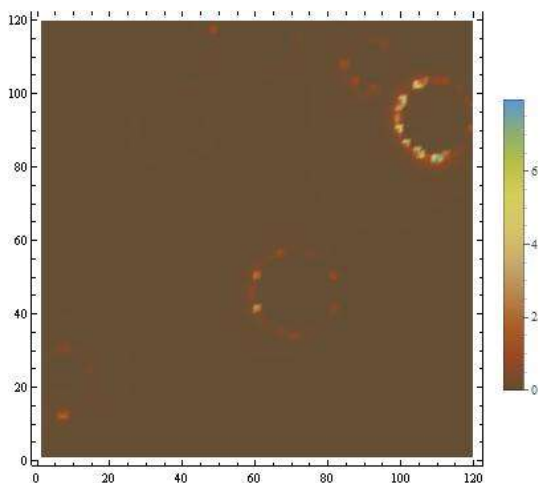
рассматриваемой структуры. Отдельно задаются свойства наночастиц серебра с учетом частотной зависимости диэлектрической проницаемости в модели Друде-Лоренца, а также свойства слоя красителя с учетом частотной дисперсии в модели ангармонического осциллятора.

Достоинством данной модели является: максимально приближенная к реальному образцу геометрическая структура; случайное расположение частиц относительно друг друга, исключающее искусственную симметрию; простота изменений начальных условий, таких как пористость и концентрация частиц. Основным же недостатком является достаточно большие требования к вычислительным ресурсам, как следствие невозможность расчетов на домашних персональных компьютерах. По этой причине данные расчеты были выполнены с привлечением вычислительных мощностей суперкомпьютера ОГУ.

В результате получена трехмерная пористая структура из порядка 900 спеченных между собой наночастиц диоксида титана представленная на рисунке 5б.

На рисунке 6 представлен готовый 3D образец ячейки Гретцеля состоящий из наночастиц диоксида титана и серебра. Краситель в данной структуре задавался сферами с теми же координатами центров, что и у наночастиц диоксида титана, но с радиусом, увеличенным на 1 нм. Таким образом, получившаяся структура состоит из почти 2000 объектов!

Далее задавались диэлектрические свойства



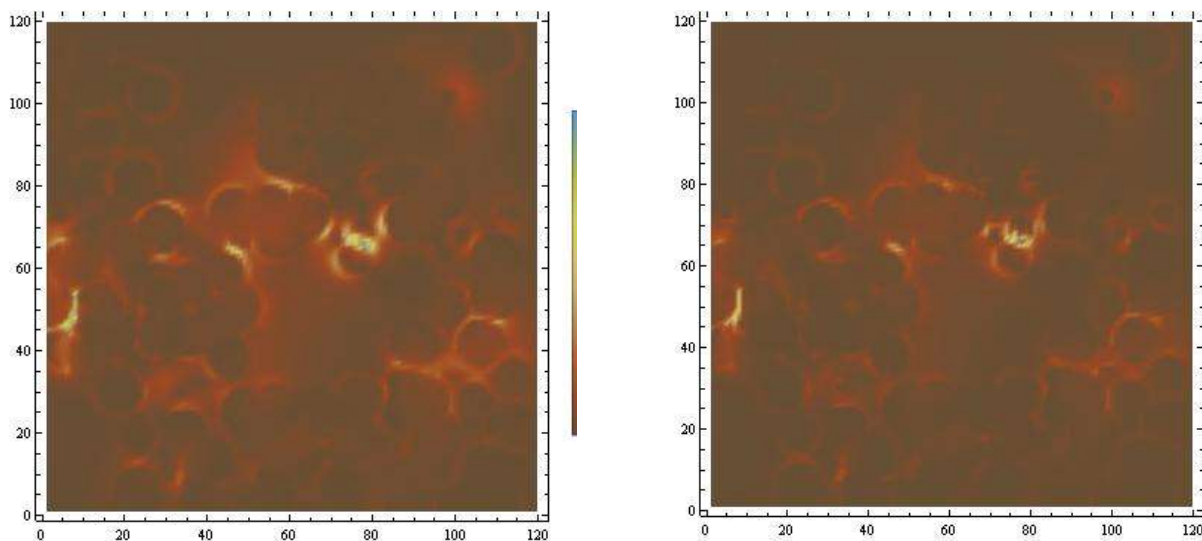
Сечение XY

Рис. 7 - Усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в счетном объеме, в котором присутствуют только наночастицы серебра. Длина волны 550 нм

На рисунке 7 представлены двумерные карты усредненного по времени распределения интенсивности электрического поля в счетном объеме, в котором присутствуют только наночастицы серебра.

Из рисунков видно, что вокруг наночастиц серебра образуется локально-усиленное электрическое поле. Что должно сказываться на поглощательной способности молекул красителя попавших в эту область. По полученным данным поле усиливается примерно в 10 раз. При этом также стоит обратить внимание на сложную конфигурацию электрического поля. Второй этап моделирования заключался в рассмотрении взаимодействия электромагнитной волны с

неокрашенным и окрашенным мезопористым слоем диоксида титана без наночастиц серебра. На рисунке 8 представлено усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в описанном выше счетном объеме.

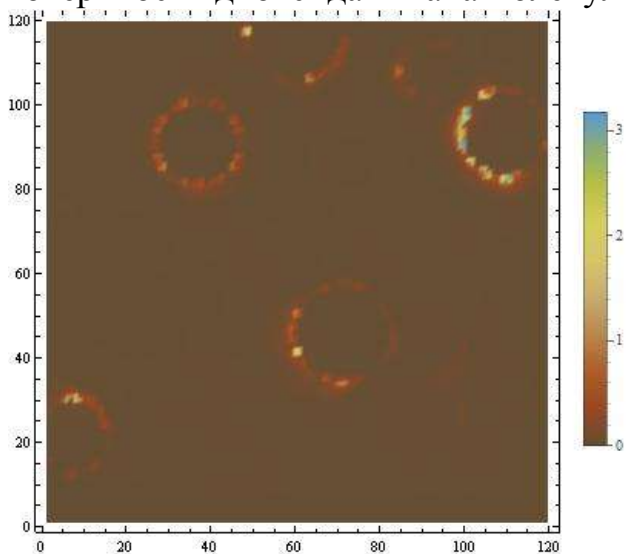


Сечение XY

Рис.8 - Усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в счетном объеме, в котором присутствуют только наночастицы диоксида титана: слева – неокрашенные, справа - окрашенные. Длина волны 550 нм

Следует отметить, что слой, составленный из спеченных наночастиц диоксида титана очень сильно рассеивает световую волну. Конфигурация поля в образце при этом становится чрезвычайно сложной. На рисунках видны области между наночастицами TiO_2 , в которых некоторой происходит концентрация поля. При этом можно отметить, что полученные распределения интенсивности волны в окрашенном образце более темные по сравнению с

такими же распределениями, но для неокрашенного образца. Возможно, это связано с поглощением электромагнитной волны слоем адсорбированного на поверхности диоксида титана молекул красителя.



Сечение XY

Рис. 9 - Усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в счетном объеме, в котором присутствуют три компонента наночастицы диоксида титана-наночастицы серебра-краситель. Длина волны 550 нм

Последним этапом моделирования было рассмотрение взаимодействия электромагнитной волны с трехкомпонентной структурой AgNP+TiO₂+DYE. На рисунке 9 представлено усредненное по времени распределение интенсивности электрического поля в счетном объеме, в котором присутствуют все компоненты характерные для ячейки Гретцеля и наночастицы серебра.

Сравнивая распределения интенсивности на рис 7 и 9 можно заметить, что изменилась конфигурация поля. Она усложнилась, по-видимому, за счет рассеяния волны частицами диоксида титана. Кроме того, изменились и максимальные величины

интенсивности. На это влияние могут оказывать как слой красителя, поглощающий энергию волны, так и слой диоксида титана - рассеивающий поле.

Для более детального сравнения полученных результатов необходимо рассчитать энергию, поглощенную образцами. При помощи Фурье преобразования временной зависимости напряженности электрического поля в определенных точках счетного объема, можно найти спектры рассеяния и поглощения исследуемых образцов (рис. 10).

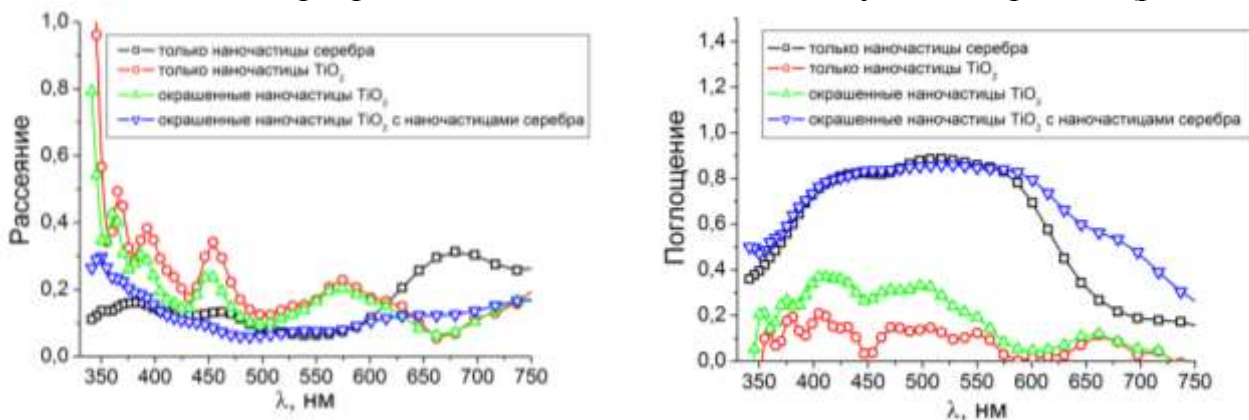


Рис. 10 - Спектры поглощения и рассеяния исследуемых образцов

Из спектров видно, что образцы с внедренными наночастицами серебра поглощают больше света, чем стандартные образцы ячеек Гретцеля

Таким образом, в результате исследования показано, что одним из механизмов влияния плазмонных наночастиц серебра на параметры работы фотоячеек является плазмонное усиление поглощательной способности молекул красителя. Разработана и реализована (методом FDTD) в МЕЕР сложная геометрическая трехмерная модель ячеек Гретцеля с внедренными наночастицами серебра с учетом заданной пористости образца, концентрации частиц и других параметров. Для этого было проведено компьютерное моделирование диэлектрических свойств оболочек красителя из молекул антоцианина с использованием соотношения Крамерса-Кронига и с привлечением TD-DFT моделирования. Показано, что образцы с внедренными наночастицами серебра поглощают больше света, чем стандартные образцы ячеек Гретцеля.

Сравнение расчетов с экспериментальными данными показывает хорошее качественное и количественное согласование.

Работа поддержана РФФИ (проект № 16-42-560671p_a и проект № 15-08-04132_a) и Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (стипендия Президента Российской Федерации, № СП-1340.2015.1).

Список литературы

1. *Kislov, D. Effect of plasmonic silver nanoparticles on the photovoltaic properties of Graetzel solar cells / D. Kislov // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 73. – P. 114-120.*

2. *Ng, S. P. Plasmonic enhanced dye-sensitized solar cells with self-assembly gold-TiO₂@core-shell nanoislands / S. P. Ng, X. Q. Lu, N. Ding, C. L. Wu, C. Lee // Solar Energy. – 2014. - № 99. – P. 115–125.*

3. *Qi, J. Highly Efficient Plasmon – Enhanced Dye – Sensitized Solar Cells through Metal@Oxide Core - Shell Nanostructure / J. Qi, X. Dang, P. T. Hammond, A. M. Belcher // ACS Nano. – 2011. - № 5. – P. 7108–7116.*

4. *Кучеренко М. Г. Дипольные поляризуемости и сечения поглощения двухчастичных нанокластеров из проводящих однородных и слоистых частиц с вырожденным электронным газом / М. Г.Кучеренко, Д. М. Налбандян // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9. – С. 87-93.*

5. *Kucherenko M. G. Possibilities of Improving the Characteristics of the Scanning Near-Field Optical Microscope due to the Plasmon Resonance Increase of the Nonradiative Energy Transfer Rate / M. G. Kucherenko, D. A. Kislov, T. M. Chmereva // Nanotech. in Russia. – 2012. – Vol. 7.– № 3–4. – P.196-204.*

6. *Izmodenova S. V. Accelerated Nonradiative Electron Excitation Energy Transfer between Molecules in Aqueous Pools of Reverse Micelles Containing Encapsulated Silver Nanoparticles / S. V. Izmodenova, D. A. Kislov, M. G. Kucherenko // Colloid Journal. – 2014. – Vol. 76. – № 6. –P. 683-693.*

7. Зейниденов А. К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генеральные характеристики жидкостных лазеров на их основе / А. К. Зейниденов, Н. Х. Ибраев, М. Г. Кучеренко // Вестник ОГУ, – №9 (170). – 2014. – С. 96 – 102.
8. Кучеренко М. Г. Интерференционные эффекты молекулярного поглощения света вблизи сферической металлической наночастицы / М. Г. Кучеренко, А. П. Русинов // IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике, 28-30 января 2015, Москва, МИФИ – С. 336-337.
9. Malyukov, S. P. Optimization of the structure nanoporous TiO₂ film in a dye-sensitized solar cell/ S.P. Malyukov, I.V. Kulikova, A.V. Sayenko, Yu.V. Klunnikova // J. Phys.: Conf. Ser. – 2014.– № 541. – P. 1-6.
10. Ashi Ofir Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO₂ layers/Ashi Ofir, Snir Dor, Larisa Grinis, Arie Zaban, Thomas Dittrich, Juan Bisquert, // J Chem Phys. – 2008. –Vol.128.– №6. – P. 9
11. Dittrich, Th. Influence of the porosity on diffusion and lifetime in porous TiO₂ layers / Th. Dittrich, A. Ofir, S. Tirosh, L. Grinis, A. Zaban // Applied Physics Letters.– 2006.– Vol. 88.– № 18 – P. 3.
12. Linyun, L. Porosity Effects on Electron Transport in TiO₂ Films and Its Application to Dye- Sensitized Solar Cells/ Linyun Liang, Songyuan Dai, Linhua Hu, Fantai Kong, Weiwei Xu, and Kongjia Wang.// J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – № 25 – P. 12404–12409.

