

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES NANOESTRUCTURADAS BASADAS EN COLORANTES ORGÁNICOS

K. Taretto¹

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Fundamentos de Electrónica – Departamento de Electrotecnia – Universidad Nacional del Comahue –
Buenos Aires 1400 C.P. 8300 – Neuquén
Tel/Fax. 0299 – 4488305 e-mail: ktaretto@uncoma.edu.ar

RESUMEN: Se prepararon celdas solares sensibilizadas por colorantes orgánicos (CSSCO) utilizando dióxido de titanio nanoporoso, colorante de rutenio y electrolitos basados en LiI o NaI y triioduro, utilizando técnicas corrientes de sinterización a bajas temperaturas y prescindiendo de procesos en alto vacío. Las caracterizaciones eléctricas de estas celdas arrojan eficiencias de hasta 4 % con densidades de corriente de cortocircuito de hasta 10 mA/cm² y tensiones de vacío de hasta 850 mV que dependen del espesor de la capa de dióxido de titanio nanoporoso. Mediante modelado simple se detectó un limitante considerable del rendimiento en la resistencia serie de las celdas. En un rango que cubre un orden de magnitud de la concentración de triioduro, no se detectaron cambios importantes en el factor de idealidad y la tensión de circuito abierto de las celdas.

Palabras clave: celdas solares, nanocristales de TiO₂, celdas de electrolito, colorantes orgánicos.

INTRODUCCION

Las CSSCO – células solares sensibilizadas por colorantes orgánicos, son ampliamente investigadas por su promisorio potencial para una tecnología fotovoltaica económica (Kroon et al., 2007). Con rendimientos a escala de laboratorio de hasta $\eta = 11\%$, son consideradas crecientemente por la industria y su producción a pequeña escala ha comenzado en plantas piloto (Han et al., 2006). El principio motivador del desarrollo de las CSSCO se basa en la idea de utilizar materiales de muy bajo costo y procesos de fabricación sencillos, prescindiendo de procesos de alto vacío y/o altas temperaturas. Las CSSCO utilizan como material de conductividad tipo *n* dióxido de titanio, y un electrolito óxido-reductor que actúa como zona tipo *p*, contactado mediante una capa de platino de un espesor de algunos nanómetros o un sustituto como el grafito. El TiO₂ se prepara poroso y se recubre con una capa monomolecular de colorante, el cual cumple la función de absorbente. Las distintas capas intervinientes se esquematizan en el diagrama de bandas de la Figura 1. El bajo espesor de colorante necesario para posibilitar la extracción de electrones fotoexcitados es compensado por la gran superficie de TiO₂ ya que se trata de una capa esponjosa. La Fig. 1 ejemplifica el proceso de absorción de un fotón y la contribución de un portador al circuito de carga. Cuando el fotón es absorbido por la molécula de colorante, un electrón del último orbital molecular ocupado de la misma es excitado hacia el orbital desocupado inmediatamente superior. Los orbitales moleculares del colorante deben estar ajustados de tal manera que la energía del orbital de destino sea levemente superior al borde de la banda de conducción del TiO₂, permitiendo el escape del electrón a la banda de conducción del TiO₂. A través de la banda de conducción el electrón difunde entonces hasta el contacto correspondiente. La reposición de electrones en las moléculas que perdieron un electrón durante la fotogeneración es realizada por el electrolito, utilizándose normalmente una solución de LiI e I₂. Remítase a Kroon et al. (2007) para ampliar sobre principios de funcionamiento, formas constructivas y materiales.

Las funciones de absorción y transporte de carga requeridas por la celda solar se hallan separadas en las CSSCO, ya que el colorante se encarga únicamente de absorber los fotones, y el TiO₂ y el electrolito transportan las cargas. Estas características resultan atractivas no sólo para la fotovoltaica de bajo costo, sino también como sistema de estudio del efecto fotovoltaico y el transporte de cargas fotogeneradas.

Actualmente, una parte importante de la investigación de células CSSCO persigue la síntesis y adaptación de materiales más económicos para su realización, en especial, para el reemplazo del contacto posterior de platino (Huan et al., 2007; Ma et al., 2004), y el desarrollo de modelos analíticos que describan el comportamiento de las celdas (Paruthimal Kalaignan y Kang, 2006; Penny et al., 2008).

En el laboratorio de fotovoltaica del Dto. de Electrotecnia de la Univ. Nac. del Comahue iniciamos actividades de preparación de CSSCO, y en el presente trabajo preliminar, reseñamos las técnicas de preparación y caracterización. Mostramos resultados de series de celdas preparadas con concentraciones de I₂ y espesores crecientes, cubriendo un orden de magnitud para cada parámetro escogido. Analizamos los resultados en base a modelos conocidos y argumentos teóricos simples de validez general, identificando factores limitantes de la eficiencia.

¹ Investigador adjunto del CONICET, docente-investigador del Dto. de Electrotecnia de la Fac. de Ing. de la Univ. Nac. del Comahue.

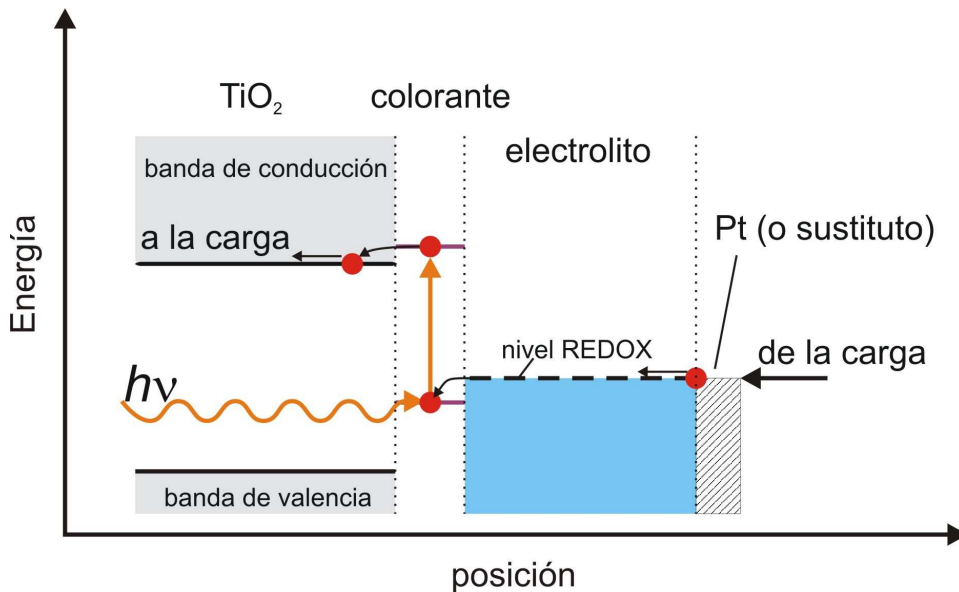


Figura 1: Diagrama de bandas de energía esquemático de una célula sensibilizada por colorantes orgánicos. Se muestra el proceso de absorción de un fotón y la consiguiente separación de cargas y transporte de un electrón hacia los contactos.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Las celdas solares de tecnología estándar preparadas durante este trabajo fueron realizadas en parte con materiales provistos por el Institut für Physikalische Elektronik de la Univ. de Stuttgart, Alemania y equipamiento del Materials Research Laboratory de la empresa SONY Intl., sede Stuttgart. La preparación comienza con la limpieza de los sustratos de vidrio de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ sobre los que se realizarán las celdas de 1 cm^2 . Los vidrios poseen una capa de óxido conductor transparente $\text{SnO}_2\text{:F}$ (TCO). La limpieza se realiza en baño de ultrasonido con agua destilada y detergente, y luego en un segundo baño con isopropanol. En el siguiente paso, se esparce una capa de TiO_2 nanoporoso mediante serigrafía manual de pasta de TiO_2 Titan-nanoxid TSP de la firma Solaronix. La capa resultante es sinterizada en aire a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Luego se deja enfriar hasta los $100 \text{ }^\circ\text{C}$, y se sumerge el vidrio en la solución de colorante durante 8 horas para generar la capa monomolecular. El colorante utilizado es $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ de la firma Solaronix, disuelto a una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en etanol. Luego se coloca el contacto posterior recubierto de platino sobre el sustrato con la capa de TiO_2 , el cual es pegado mediante un sello de folio Surlyn de $40 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor que rodea la capa de TiO_2 . El espacio entre el vidrio con Pt y la capa de TiO_2 de hasta $10 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor se llena con el electrolito. El electrolito consiste en una solución 0.5 M LiI , I_2 en concentraciones entre 0.005 y 0.05 M disueltos en acetonitrilo con $10 \text{ }\%$ vol de 4-tert-butylpiridina agregada al solvente. El electrolito resulta entonces de la disociación $\text{LiI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + 3\text{I}^-$. La reacción redox neta operante en las interfases de intercambio de electrones viene entonces dada por $3 \text{I}^- \leftrightarrow 2\text{e}^- + \text{I}_3^-$. Las variaciones de espesor de TiO_2 se lograron utilizando mallas de serigrafía de distinta densidad.

Las caracterizaciones eléctricas realizadas consisten en la medición de la curva de tensión (V)–corriente (I) utilizando una fuente controlada Keithley 2400, y la iluminación se realiza mediante una lámpara de Xenón la cual provee una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 sobre la superficie de la celda. Durante las mediciones, las celdas fueron apoyadas sobre una base termostatazada con un elemento Peltier, manteniendo constante su temperatura alrededor de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

RESULTADOS

Los puntos de la Fig. 2 corresponden a una curva de tensión-corriente (VI) bajo iluminación medida en una celda preparada utilizando LiI con una concentración de Γ de 50 mM y $d_{\text{TiO}_2} = 6 \text{ }\mu\text{m}$. En la figura se indican los parámetros característicos tensión de circuito abierto V_{OC} , densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , factor de llenado FF , y eficiencia η . El rendimiento de $\eta = 4 \text{ }\%$ alcanzado por esta celda parece fuertemente limitado por el valor reducido de $FF = 0.56$, el cual se halla controlado por la resistencia serie del dispositivo.

A los fines de obtener un mejor diagnóstico del origen del factor de llenado, se ha modelado la curva IV de acuerdo al modelo simple de diodo no ideal obedeciendo la ecuación trascendental de la densidad de corriente J (ver por ejemplo Sze (1981))

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{V - JR_s}{n_{id} V_t} \right) - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{SC} \quad (1)$$

en la cual hallamos la corriente de saturación inversa J_0 , el factor de idealidad n_{id} , la tensión térmica $V_t = 26$ mV a una temperatura de 300 K, las resistencias serie y paralelo R_S y R_P respectivamente, y por último la corriente de cortocircuito J_{SC} . Sometiendo los datos experimentales de la Fig. 2 a un ajuste por simulación de templado según la ec. (1), hallamos la curva mostrada con línea continua en la Fig. 2. El excelente ajuste indica que la ec. (1) resulta apropiada como modelo electrotécnico de la curva de tensión–corriente. Los parámetros del ajuste hallados son $J_0 = 7.8 \times 10^{-9}$ Acm⁻², $n_{id} = 2.0$, $R_S = 18$ Ωcm², $R_P = 3.3$ kΩcm². Evidentemente, la resistencia serie es un importante limitante, ya que para celdas medianamente optimizadas rondaría 1 Ω en 1 cm² de superficie de celda. Otro factor reductor de FF en este caso es n_{id} . En otras celdas estudiadas, el valor de n_{id} se halla alrededor de $n_{id} = 1.5$, arrojando mayores valores de FF. El ajuste y los valores de R_S y R_P obtenidos en este caso resultan representativos para las celdas estudiadas.

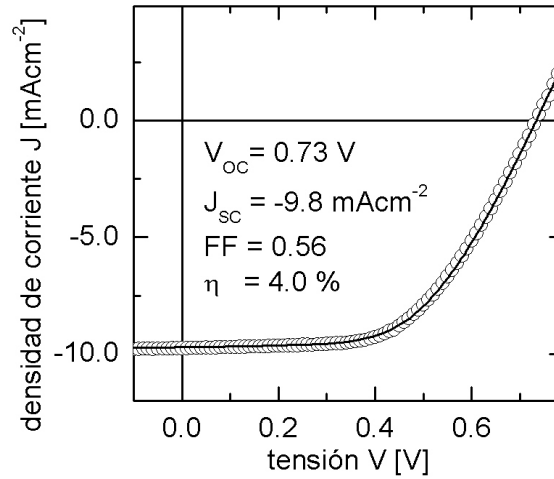


Figura 2: curva de tensión–corriente de una celda de un área de 1 cm² y sus parámetros eléctricos tensión de circuito abierto V_{OC} , densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} , factor de llenado FF y eficiencia η . La línea continua representa el ajuste realizado según el modelo de diodo no ideal simple descrito en el texto.

Estudiamos ahora la influencia sobre los parámetros de salida de la concentración C_3 de I_3^- , ya que el triioduro representa la especie minoritaria en la interfaz en equilibrio termodinámico. En principio, de acuerdo a la teoría fundamental de celdas solares basadas en materiales cristalinos, es conocido que una reducción de la concentración de portadores minoritarios en equilibrio termodinámico tiene el efecto de reducir J_0 . Esta reducción implica una reducción de la recombinación y consecuentemente mayores tensiones de vacío. Analizamos entonces la tensión de circuito abierto en celdas con concentraciones $C_3 = 5..50$ mM, variando además la iluminación. La ec. (1) evaluada en $J=0$, $V = V_{OC}$ permite obtener el factor de idealidad según

$$n_{id} = \frac{1}{V_t} \frac{dV_{OC}}{d(\ln J_{SC})} \quad (2)$$

En la Fig. 3 se grafican las mediciones de V_{OC} vs. $\ln(J_{SC})$ en celdas con $C_3 = 5, 17$ y 50 mM con un espesor $d_{TiO_2} = 10$ μm, realizadas a temperatura ambiente. Las líneas punteadas son rectas de regresión lineal correspondientes a cada celda. Considerando la ec. (2) y el buen ajuste logrado por las regresiones lineales, el factor de idealidad es prácticamente invariable con el nivel de iluminación, cuya variación produjo un rango de un orden de magnitud en J_{SC} . Asimismo, la Fig. 3 indica que cuanto menor es la concentración C_3 , mayor es la tensión de circuito abierto, tal como se espera cuando el triioduro realmente constituye una especie minoritaria cuya concentración limita la recombinación.

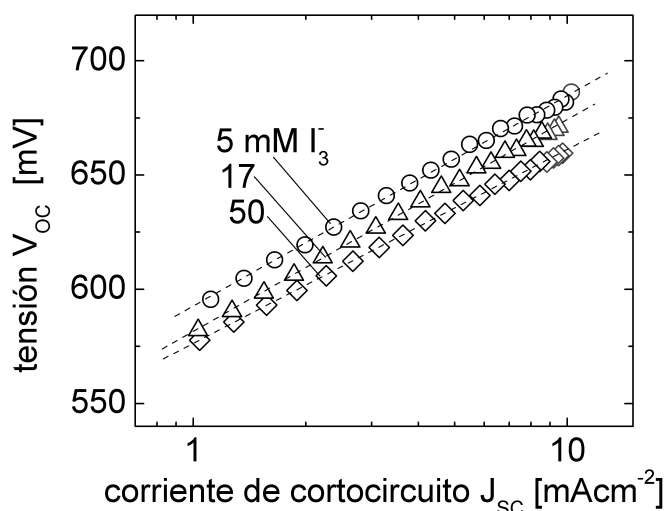


Figura 3: mediciones de tensión de circuito abierto vs. densidad de corriente de cortocircuito realizadas en celdas con variaciones de la concentración de triioduro. Las líneas de puntos representan regresiones lineales realizadas en cada celda.

En la Fig. 4 se muestran datos extraídos de la Fig. 3, sobre el eje de la izquierda observamos el factor de idealidad en función de la concentración de triioduro C_3 , mientras que en el eje de la derecha tenemos la tensión de circuito abierto extraída de la Fig. 3 para $J_{SC} \cong 10 \text{ mAcm}^{-2}$. Notamos que al incrementar C_3 en un orden de magnitud, V_{OC} sufre una reducción de 24 mV, sensiblemente menor a la esperada de acuerdo a la teoría básica de celdas pn , que sería de 80 mV asumiendo $n_{id} = 1.5$. La razón de este decremento menor será objeto de estudio en futuras tareas de modelado, a los fines de detectar si con un modelo más adecuado a este tipo de celdas, puede predecirse más adecuadamente J_0 y el comportamiento de V_{OC} .

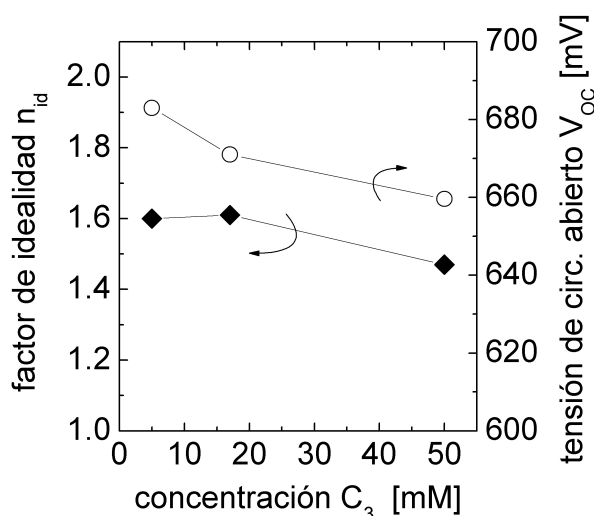


Figura 4: el factor de idealidad del diodo n_{id} (eje izquierdo) y tensión de circuito abierto V_{OC} en función de la concentración triioduro C_3 de triioduro utilizada, obtenido con las regresiones de la Fig. 3. n_{id} ronda el valor $n_{id} = 1.6$ y la tensión de circuito abierto decremента ligeramente con la concentración de triioduro C_3 .

En la Fig. 5 se muestra n_{id} en función de C_3 para celdas con $d_{TiO_2} = 6 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$. Los datos para el espesor de $10 \mu\text{m}$ corresponden a los mostrados en la Fig. 4. Las barras de error alrededor de cada punto representan la dispersión hallada para un número de celdas realizado en cada caso (entre tres y seis). Si bien el factor de idealidad permanece aproximadamente constante con C_3 , notamos que las celdas con menor espesor de TiO_2 poseen mayor factor de idealidad, independientemente de la concentración de triioduro.

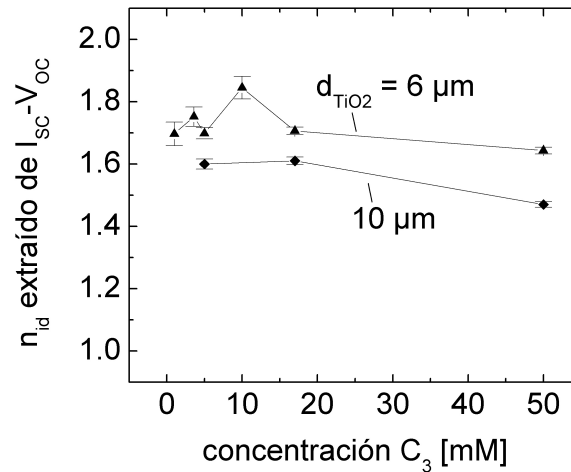


Figura 5: factor de idealidad extraído de mediciones de tensión de circuito abierto vs. corriente de cortocircuito en función de la concentración de triioduro para celdas realizadas con espesores de TiO_2 de 6 y 10 μm . Las barras de error representan las dispersiones obtenidas para cada serie.

Pasamos ahora al estudio de la influencia del espesor d_{TiO_2} sobre los parámetros eléctricos de salida. La Fig. 6 muestra la eficiencia (gráfica a), la densidad de corriente de cortocircuito (gráfica b) y la tensión de circuito abierto (gráfica c) de celdas obtenidas considerando espesores crecientes de d_{TiO_2} , realizadas con $C_3 = 50$ mM y electrolitos basados en LiI (cruces) y NaI (círculos). Las líneas punteadas fueron trazadas como guía visual, mientras que la línea continua del gráfico (b) responde a la ecuación

$$J_{SC} = A \left[1 - \exp(-Bd_{TiO_2}) \right], \quad (3)$$

la cual utilizamos como primer aproximación para la corriente de cortocircuito con los valores $A = 15$ $mAcm^{-2}$ y $B = 0.25 \mu m^{-1}$. En esta expresión, el término entre corchetes representa la absorbancia total de acuerdo a la ley de Beer (ver por ejemplo Nelson (2003)), para luz monocromática. Si bien se ha utilizado luz blanca, utilizamos la ecuación como referencia equivalente a utilizar un coeficiente de absorción efectivo $\alpha_{eff} = B$, independiente de la longitud de onda. El coeficiente A contiene por tanto las propiedades de colección de portadores de la celda y la reflectividad espectral. Volviendo a la Fig. 6, notamos que es el incremento sostenido de J_{SC} quien impulsa el aumento de η con d_{TiO_2} , ya que V_{OC} decrece con el espesor, en forma análoga a la teoría de celdas solares basadas en materiales cristalinos (Brendel y Queisser, 1993). La dependencia fuerte de J_{SC} con d_{TiO_2} indica que el grado de confinamiento de luz dista de ser óptimo, sugiriendo la posibilidad de incrementar J_{SC} manteniendo reducido el valor de d_{TiO_2} , y así preservar los valores de V_{OC} relativamente mayores observados en las celdas de menor espesor.

La elección de electrolito basado en LiI o NaI no muestra una relación con el rendimiento alcanzado, obteniéndose valores comparables de todos los parámetros característicos para los espesores analizados. No obstante, el soporte del electrolito debería motivar una profundización de las investigaciones ya que otros grupos han detectado una influencia del soporte al investigar también electrolitos basados en CsI (Fredin et al., 2007).

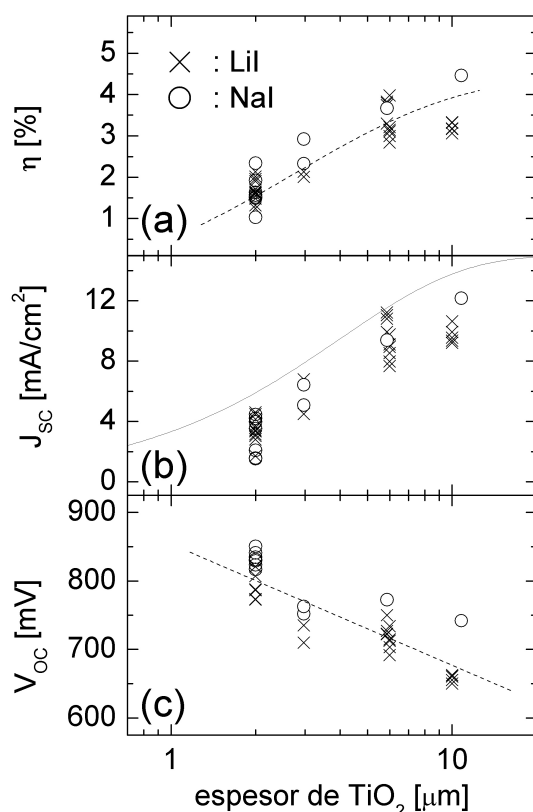


Figura 6: eficiencia η , densidad de corriente de cortocircuito J_{SC} y tensión de circuito abierto V_{OC} hallados en celdas de espesores de TiO_2 entre 2 y 10 μm con electrolitos basados en NaI y LiI. Debido a que V_{OC} disminuye con el espesor de TiO_2 , el incremento de η se debe al incremento de J_{SC} , indicando que el factor limitante en las celdas de menor espesor es la absorción incompleta de luz.

CONCLUSIONES

Se realizaron celdas CSSCO de tecnología corriente utilizando nanocristales de TiO_2 , electrolitos basados en LiI y NaI, y colorante de rutenio. Para espesores de dióxido de titanio $d_{TiO_2} = 10 \mu m$ se han alcanzado eficiencias de hasta 4 %. El análisis de las curvas de tensión–corriente ha permitido detectar que el rendimiento se halla limitado en primer lugar por la resistencia serie, la cual conlleva un bajo factor de llenado de $FF = 55 \%$. Al realizar series de celdas incrementando la concentración de triioduro C_3 , se observa que la tensión de circuito abierto disminuye con C_3 , similarmente al resultado esperado en celdas ordinarias basadas en sólidos cristalinos, mientras que el factor de idealidad de la curva del diodo no se ve afectado por C_3 . Celdas con espesores d_{TiO_2} menores arrojan un n_{id} mayor, un resultado que no resulta evidente con los modelos existentes. Este resultado motiva la búsqueda de modelos apropiados que permitan explicar una dependencia del factor de idealidad con el espesor, y de una expresión para la corriente de saturación inversa en celdas CSSCO. Asimismo, al aumentar d_{TiO_2} se ha verificado el decremento de la tensión de circuito abierto tal como es conocido en celdas solares cristalinas. Este decremento es acompañado por un aumento de la corriente de cortocircuito, el cual sugiere que las celdas realizadas son susceptibles de mejoras en el confinamiento óptico, que junto a la disminución de la resistencia serie serían tareas de futuras investigaciones.

REFERENCIAS

- Brendel R. y Queisser H.J. (1993). On the thickness dependence of open circuit voltages of p–n junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **29**, 397–401.
- Fredin K., Nissfolk J., Boschloo G., y Hagfeldt A. (2007). The influence of cations on charge accumulation in dye–sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **609**, 55–60.
- Kroon J. M., Bakker N.J., Smit H.J.P., Liska P., Thampi K.R., Wang P., Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Hinsch A., Hore S., Würfel U., Sastrawan R., Durrant J.R., Palomares E., Pettersson H., Gruszecki T., Walter J., Skupien K., y Tulloch G.E. (2007). Nanocrystalline Dye-sensitized solar cells having maximum performance. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 1–18 (2007).
- Han L., Fukui A., Fuke N., Koide N., y Yamanaka R. (2006). High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell and Module. *Proceedings of the 4th World Photovoltaics Specialists Conference, IEEE*, 179–182.
- Huang Z., Liu X., Li K., Li D., Luo Y., Li H., Song W., Chen LQ., y Meng Q. (2007). Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemical Communications* **9**, 596–598.
- Ma T., Fang X., Akiyama M., Inoue K., Noma H., y Abe E. (2004). Properties of several types of novel counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Electroanalytical Chem.* **574**, 77–83.
- Nelson J. (2003). *The physics of solar cells*, pp. 88. Imperial College Press, London.

- Paruthimal Kalaigan G., y Kang Y.S. (2006). A review on mass transport in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7, 17–22.
- Penny M., Farrell T., y Will G. (2008). A mathematical model for interfacial charge transfer at the semiconductor–dye–electrolyte interface of a dye–sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92, 24–37.
- Sze S. M. (1981). *Physics of semiconductor devices*, 2a edición, p. 805. Wiley Interscience, New York.

ABSTRACT

Solar cells based on organic dyes were prepared using nanoporous titanium dioxide, ruthenium dye and electrolytes based on LiI, NaI and triiodide, by sintering at low temperatures and avoiding high vacuum processes. The electrical characterizations of the prepared cells yield efficiencies of up to 4 %, short circuit current densities of up to 10 mA/cm² and open circuit voltages of up to 850 mV, depending on the thickness of the nanoporous titanium dioxide layer. Using a simple model, the series resistance of the cells was found to be a major efficiency–limiting factor. Varying an order of magnitude in the triiodide concentrations does not imply significant changes in diode ideality or in the open circuit voltage.

Keywords: solar cells, TiO₂ nanocrystals, electrolyte cells, organic dyes.