

УДК 535.8

Оригинальная статья

Модификация перовскитных и сенсibilизированных красителем солнечных элементов плазмонными наночастицами

Д.А. Рыжкова, А.А. Череповская

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, просп. Ленина, 90

bashkova.daria@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.711

Аннотация: Солнечные элементы, сенсibilизированные красителем, и перовскитные солнечные элементы могут работать в условиях низкой и рассеянной солнечной радиации, что делает их перспективными кандидатами для замены доминирующих на рынке фотопреобразователей на основе кремния. Эффективность таких устройств во многом определяется морфологией электронпроводящих фотоэлектродов. Одной из стратегий для ее повышения является встраивание в фотоэлектродный слой наночастиц Ag и Au. Они, благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, усиливают рассеяние подающего света и влияют на механизм трансфера электронов в зону проводимости полупроводника, что приводит к возрастанию электрического тока, генерируемого солнечным элементом. В представленной работе рассмотрено влияние ряда параметров встраиваемых наночастиц на эффективность фотопреобразователей, таких как размер, форма и диэлектрическое окружение. Показано, что использование биметаллических соединений Ag-Au, Ag-Cu и гетерогенных структур различного вида позволяет достичь более высокого КПД солнечных элементов по сравнению с устройствами, модифицированными монометаллическими наночастицами.

Ключевые слова: солнечные элементы сенсibilизированные красителем, перовскитные солнечные элементы, наночастицы, серебро, золото, поверхностный плазмонный резонанс, биметаллические наночастицы, структура ядро-оболочка.

1. Введение

В настоящее время активно ведутся работы по созданию следующего поколения солнечных элементов, способных конкурировать с фотопреобразователями на основе кремния. Перспективными в этом отношении выглядят солнечные элементы, сенсibilизированные красителем (DSSC – dye-sensitized solar cells), и перовскитные солнечные элементы (PSC – perovskite solar cells). Их главным преимуществом является способность сохранять высокие значения КПД в условиях низкого уровня солнечной радиации и при диффузном освещении. Она обусловлена наноструктурированной морфологией электронпроводящих фотоэлектродов и зависит от вида, структуры и толщины фотоэлектродного слоя [1].

2. Солнечные элементы, сенсibilизированные красителем

Работа DSSC, основана на эффекте разделения заряда на границе фаз с различными механизмами проводимости. Фотоэлектрод представляет собой мезопористую полупроводниковую пленку (обычно TiO_2), нанесенную на проводящую прозрачную подложку и контактирующую с

электролитом. Разделение зарядов происходит на границе фаз нанокристаллического полупроводника и электролита, а поглощение излучения осуществляется молекулами красителя, хемосорбированными на поверхности полупроводника [2].

Молекулы красителя поглощают энергию падающего света, в результате чего происходит перенос электронов из основного состояния в возбужденное (молекула красителя при этом окисляется) [3]. Возбужденный электрон перемещается от красителя в зону проводимости TiO_2 , а затем диффундирует к проводящей подложке и попадает во внешнюю электрическую цепь. Восстановление молекулы красителя происходит путем реализации редокс-пары – окислительно-восстановительной реакции в электролите (см. рис. 1 а).

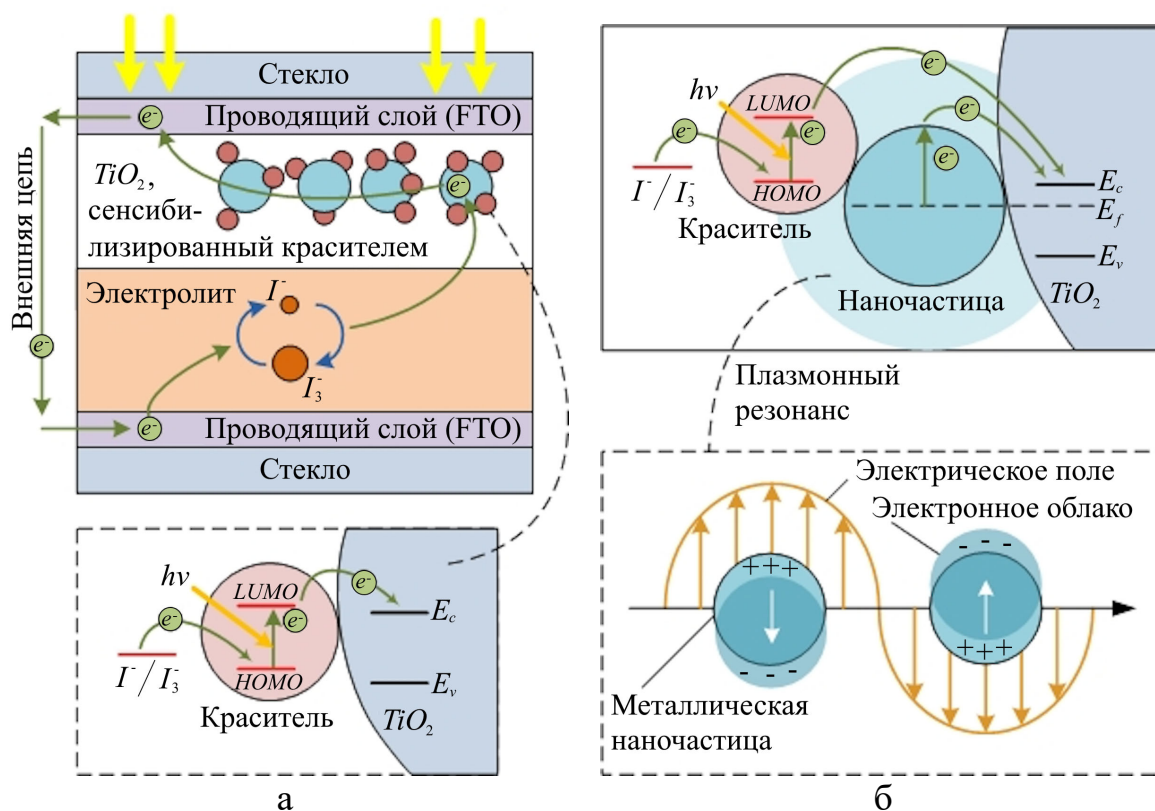


Рис. 1. Структура и принцип действия солнечных элементов, sensibilizированных красителем (а) и механизм переноса заряда в DSSC, модифицированных металлическими нанокластерами (б).

Наиболее часто в DSSC используются sensibilizаторы ($N719$, $N749$ и $N3$) со спектральным откликом в диапазоне 300-700 нм, которые мало эффективны при поглощении солнечного света в длинноволновой области спектра [4]. Одним из способов повышения эффективности солнечных элементов является добавление к их конструкции металлических наночастиц, обладающих плазмонными свойствами. Благодаря явлению

поверхностного плазмонного резонанса (LSPR – Localized Surface Plasmon Resonances), увеличивается поглощения света красителем, абсорбированным поверхностью полупроводника [5]. LSPR способствует накоплению большого количества электронов на поверхности наночастицы, что приводит к смещению уровня Ферми ближе к зоне проводимости TiO_2 . Таким образом металлические наночастицы одновременно усиливают трансфер электронов из молекул красителя в TiO_2 , а также могут являться источниками дополнительных носителей заряда (рис. 1б) [6].

Например, в работе [7] для модификации структуры DSSC на основе синтетического красителя N719 были использованы золотые наночастицы диаметром от 10 до 30 нм, полученные цитратным методом. Было показано, что фототок и общая эффективность таких DSSC увеличиваются на 50%.

В другой работе [8] подробно исследовалось влияние размера внедряемых наночастиц на характеристики устройств. В DSSC на основе мезопористой пленки TiO_2 и красителя N719 вводились наночастицы Ag, диаметр которых изменялся в широком диапазоне от 4 до 38 нм. Максимального значения КПД солнечного элемента достигал при использовании пленок TiO_2 / Ag с диаметром наночастиц около 19 нм. В этом случае оптимальное оптическое поглощение красителя получалось за счет настройки пика LSPR, который, как известно, с ростом размера наночастиц смещается в красную область спектра. Однако отмечалось, что при диаметре частиц более 19 нм значительно снижался фототок устройств, т.к. увеличивалась высота потенциального барьера в зоне контакта металл-полупроводник, что затрудняло перенос электронов в зону проводимости.

Если в конструкции солнечного элемента используется многокомпонентные красители, то необходимо подбирать комбинации наночастиц различных размеров, адаптируя их для каждого из пигментов. Например, оптимальное оптическое поглощение DSSC, сенситизированных бетанин-лоусоном, достигается при использовании бимодального распределения Ag наночастиц диаметрами 60 и 20 нм, которые характеризуются пиками LSPR 535 и 410 нм, совпадающими с пиками поглощения бетанина и лоусана соответственно [9].

При этом при выборе размера наночастиц необходимо учитывать и их концентрацию. Так в работе [10] отмечалось, что наночастицы Ag диаметром 29 нм, полученные сольвотермическим методом, являются оптимальными для встраивания в гибкие DSSC с обратной подсветкой при их массовой доли 2%. При более высокой концентрации Ag значительно

ослабляются эффекты LSPR вследствие неравномерного покрытия TiO_2 и образования агломератов.

Другой возможностью управления характеристиками DSSC является использование наночастиц, покрытых защитной оболочкой. Так в работе [11] в качестве сенситизаторов использовались металлические нанокластеры, покрытые тиолатной оболочкой, с размерами около 1,0-1,6 нм. Устройства, модифицированные тиолированными золотыми наночастицами, демонстрировали максимум внешней квантовой эффективности – отношение количества носителей заряда, собираемых солнечным элементом, к количеству падающих фотонов – сопоставим с характеристиками солнечных элементов на основе квантовых точек. Столь высокую эффективность преобразования света объясняли значительным энергетическим разрывом НОМО/LUMO и более сильным взаимодействием с TiO_2 , обеспечивающим активную инжекцию электронов [11]. Кроме того, в случае применения наночастиц Ag тиолатная оболочка позволяет решить проблему деградации устройств, предотвращая окисление серебряного ядра [12].

Еще одной возможностью при решении задачи согласования пика LSPR наночастиц с областью оптического поглощения сенситизаторов является вариация их формы [13, 14]. Например, в исследовании [15] наночастицы Ag различной формы, полученные методом химического восстановления, встраивались в DSSC с сенситизатором $N719$, который характеризовался двумя максимумами поглощения при 388 и 532 нм. Наибольшее КПД солнечных элементов (на 45% выше в сравнении с DSSC без плазмонных наночастиц) достигался при использовании комбинации наностержней со сферическими и треугольными наночастицами, благодаря расширению рабочей области солнечного спектра.

Для модификации DSSC могут использоваться и биметаллические наночастицы. Например, сообщалось о применении наночастиц $Ag-Cu$ [16]. В этом случае добавление Cu обеспечивало высокие значения напряжения холостого хода, а Ag – увеличивало фототок, т.е. характеристиками сенситизаторов можно было управлять, варьируя соотношение элементов и морфологию нанокластеров. При этом изменялся механизм инжекции электронов в зону проводимости полупроводника. Для частиц, обладающих ядро-оболочечной структурой, помимо прямой инжекции возбужденных электронов из Ag и Cu , становился возможен ступенчатый перенос электронов сначала из медного ядра в серебряную оболочку, а затем из Cu в зону проводимости TiO_2 .

Также можно легировать мезопористые полупроводниковые пленки наночастицами $Ag-Au$ [17]. DSSC со слоем $TiO_2 / AgAu$ демонстрируют

более стабильный фототок и высокий КПД, по сравнению с устройствами модифицированными монометаллическими Ag и Au наночастицами [18]. Кроме того, сообщалось и о гетерогенных структурах, таких как плазмонные наностержни $Au @ Ag @ Ag_2S$ [19].

3. Перовскитные солнечные элементы

При создании второго типа солнечных элементов – PSC-фотопреобразователя – на TiO_2 -фотоелектрод методом спин-коутинга (spin-coating) наносится перовскитный материал, представляющий собой органо-неорганическое соединение на основе галогенида свинца или олова. В отличие от DSSC фоточувствительный перовскитный слой способен проводить и дырки, и электроны, при этом длина диффузии заряда может достигать 1 мкм [1].

Улучшение оптоэлектронных свойств PSC может быть достигнуто путем оптимизации качества перовскитных кристаллов, состава, пассивации поверхности или путем внедрения в структуру PSC плазмонных наночастиц [20]. Наночастицы благородных металлов, за счет усиления рассеяния падающего света, увеличивают оптическое поглощение, что ведет к возрастанию электрического тока, генерируемого PSC-фотопреобразователем. Например, в работе [21] исследовался спектр поглощения перовскитных солнечных элементов (на основе $CH_3NH_3PbI_3$). Результаты показали, что включение наносфер золота приводило к увеличению интенсивности поглощения до 45% против 27% для базовой структуры без наночастиц.

На характеристики устройства оказывают влияние положение плазмонных наночастиц внутри активного слоя и их морфология. В исследовании [22] было показано, что эффективная площадь рассеяния для нанокубов в диапазоне длин волн падающего света, превышающих 500 нм, значительно больше, чем у наносфер и нанозвезд. Сравнение профилей электрического поля трех наноструктур говорит о том, что образование наиболее сильного диполя возможно в случае высокосимметричной кубической форм. Поэтому данная морфология будет являться более предпочтительной для встраивания в PSC-фотопреобразователь.

В другой работе [23] исследовалось изменение эффективности преобразования света в PSD устройствах за счет внедрения в активный слой золотых наночастиц ($D \approx 20$ нм), покрытых оболочкой из диоксида кремния $Au @ SiO_2$ толщиной около 1 нм. В следствии изменения диэлектрического окружения происходило смещение пика поверхностного плазмонного резонанса с 523 нм для Au наночастиц без покрытия до 529 нм для $Au @ SiO_2$. Таким образом, внедрение наночастиц $Au @ SiO_2$

усиливали поглощение света в оранжево-красной области электромагнитного спектра, благодаря чему эффективность PSC-фотопреобразователя повышалась на 18%.

Широкое применение находят и наночастицы Ag , в том числе $Ag@TiO_2$, $SiO_2@Ag@TiO_2$ или $SiO_2@Ag@SiO_2$, а также биметаллические соединения, например, $Au-Ag$ и $Cu-Ag$ [20, 24].

4. Заключение

Солнечные элементы, сенсibilизированные красителем, и перовскитные солнечные элементы способны составить конкуренцию доминирующим на рынке фотопреобразователям на основе кремния. Их основными преимуществами являются: более дешевая технология изготовления и возможность работы в условиях низкой и рассеянной солнечной радиации.

Одной из стратегий повышения эффективности данных солнечных элементов является встраивание в фотоэлектродный слой плазмонных наночастиц. Благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса, они способствуют усилению рассеяния падающего света, что приводит к возрастанию электрического тока, генерируемого фотопреобразователем.

На характеристики солнечного элемента оказывает влияние, в первую очередь, материал наночастиц. Наиболее часто используют Au и Ag , однако привлекательными выглядят и биметаллические наночастицы $Ag-Au$, $Ag-Cu$, применение которых позволяет достичь более высокого КПД солнечных элементов по сравнению с устройствами, модифицированными монометаллическими наночастицами.

Другими аспектами, влияющими на характеристики фотопреобразователя, являются размер и форма наночастиц, а также их диэлектрическое окружение, которое можно изменять, помещая частицу в оболочки различного типа, например, из TiO_2 или SiO_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-10011, <https://rscf.ru/project/23-29-10011/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Библиографический список:

1. Никольская, А.Б. Эффективность преобразования перовскитных и сенсibilизированных красителем солнечных элементов при различных интенсивностях солнечного излучения / А.Б. Никольская, С.С. Козлов, М.Ф. Вильданова, О.И. Шевалеевский // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 550-554. DOI: 10.21883/FTP.2019.04.47456.9023.
2. Антуш, М. Применение фото-анода на основе TiO_2 /красителя N719 в сенсibilизированном красителем солнечном элементе и анализ его характеристик / М. Антуш, С.А. Григорьев, В.М.А.Э. Руби, П. Мийе // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1024-1033. DOI: 10.31857/S0424857020100023.
3. Kou, Y. Unique dye-sensitized solar cell using carbon nanotube composite papers with gel electrolyte /

- Y. Kou, T. Oya // *Journal of Composites Science*. – 2023. – V. 7. – I. 6. – Art.№. 232. – 13 p. DOI: 10.3390/jcs7060232.
4. **Wanwong, S.** The effect of co-sensitization methods between N719 and boron dipyrromethene triads on dye-sensitized solar cell performance / S. Wanwong, W. Sangkhun, J. Wootthikanokkhan // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – I. 17. – P. 9202-9210. DOI: 10.1039/c8ra00862k.
5. **Liang, A.** The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications / A. Liang, Q. Liu, G. Wen, Z. Jiang // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 37. – P. 32-47. DOI: 10.1016/j.trac.2012.03.015.
6. **Lim, S.P.** Essential role of N and Au on TiO₂ as photoanode for efficient dye-sensitized solar cells / S.P. Lim, A. Pandikumar, H.N. Lim, N.M. Huang // *Solar Energy*. – 2016. – V. 125. – P. 135-145. DOI: 10.1016/j.solener.2015.12.019.
7. **Kabir, D.** Dye-sensitized solar cell with plasmonic gold nanoparticles modified photoanode / D. Kabir, T. Forhad, W. Ghann et. al. // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2021. – V. 26. – Art. № 100698. – 6 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100698.
8. **Photiphat, C.** Effect of silver nanoparticle size on efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells / C. Photiphat, P. Rakkwamsuk, P. Muthitamongkol, C. Sae-Kung, C. Thanachayanont // *International Journal of Photoenergy*. – 2011. – V. 2011. – I. 1. – 8 p. DOI: 10.1155/2011/258635.
9. **Sreeja, S.** Plasmonic enhancement of betanin-lawsone co-sensitized solar cells via tailored bimodal size distribution of silver nanoparticles / S. Sreeja, B. Pesala // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – Art. № 8240. – 17 p. DOI: 10.1038/s41598-020-65236-1.
10. **Shamsudin, N.H.** Flexible back-illuminated dye sensitised solar cells (DSSCs) with titanium dioxide/silver nanoparticles composite photoanode for improvement of power conversion efficiency / N.H. Shamsudin, S. Shafie, M.Z.A. Ab Kadir et. al. // *Optik*. – 2023. – V. 272. – Art. № 170237. – 10 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170237.
11. **Chen, Y.-S.** A new class of thiolated gold sensitizers delivering efficiency greater than 2% / Y.-S. Chen, H. Choi, P.V. Kamat // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – I. 24. – P. 8822-8825. DOI: 10.1021/ja403807f.
12. **Abbas, M.A.** Ag(I)-thiolate-protected silver nanoclusters for solar cells: electrochemical and spectroscopic look into the photoelectrode/electrolyte interface / M.A. Abbas, S.J. Yoon, H. Kim et. al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – I. 13. – P. 12492-12503. DOI: 10.1021/acsami.9b00049.
13. **Song, D.H.** Multi-shaped Ag nanoparticles in the plasmonic layer of dye-sensitized solar cells for increased power conversion efficiency / D.H. Song, H.S. Kim, J.S. Suh, B.H. Jun, W.Y. Rho // *Nanomaterials*. – 2017. – V. 7. – I. 6. – Art.№ 136. – 11 p. DOI: 10.3390/nano7060136.
14. **Joshi, D.N.** Facile one-pot synthesis of multi-shaped silver nanoparticles with tunable ultra-broadband absorption for efficient light harvesting in dyesensitized solar cells / D.N. Joshi, P. Ilaiyaraja, C. Sudakar, R.A. Prasath // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – V. 185. – P. 104-110. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.05.018.
15. **Selvapriya, R.** Impact of coupled plasmonic effect with multishaped silver nanoparticles on efficiency of dye sensitized solar cells / R. Selvapriya, T. Abhijith, V. Ragavendran et. al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 894. – Art.№ 162339. – 26 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162339.
16. **Shahzad, N.** Silver–copper nanoalloys-an efficient sensitizer for metal-cluster-sensitized solar cells delivering stable current and high open circuit voltage / N. Shahzad, F. Chen, L. He, W. Li, H. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 294. – P. 609-619. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.124.
17. **Salimi, K.** Plasmonic mesoporous core-shell Ag-Au@TiO₂ photoanodes for efficient light harvesting in dye sensitized solar cells / K. Salimi, A. Atilgan, M. Y. Aydin et. al. // *Solar Energy*. – 2019. – V. 193. – P. 820-827. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.039.
18. **Li, W.** Alloying effect on performances of bimetallic Ag–Au cluster sensitized solar cells / W. Li, F. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 632. – P. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.
19. **Liu, Q.** Au@Ag@Ag₂S heterogeneous plasmonic nanorods for enhanced dye-sensitized solar cell performance / Q. Liu, Y. Sun, M. Yao et. al. // *Solar Energy*. – 2019. – V. 185. – P. 290-297. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.079.
20. **Ai, B.** Plasmonic–perovskite solar cells, light emitters, and sensors / B. Ai, Z. Fan, Z.J. Wong // *Microsystems and Nanoengineering*. – 2022. – V. 8. – Art. № 5. – 28 p. DOI: 10.1038/s41378-021-00334-2.
21. **Mashrafi, M.** Modeling the path to > 30% power conversion efficiency in perovskite solar cells with plasmonic nanoparticles / M. Mashrafi, M.H.K. Anik, M.F. Israt, A. Habib, S. Islam // *RSC Advances*. – 2023. – V. 13. – I. 28. – P. 19447-19454. DOI: 10.1039/d3ra02589f.
22. **Mohammadi, M.H.** Morphological investigation and 3D simulation of plasmonic nanostructures to improve the efficiency of perovskite solar cells / M.H. Mohammadi, M. Eskandari, D. Fathi // *Scientific Reports*. – 2023.

– V. 13. – Art. № 18584. – 12 p. DOI: 10.1038/s41598-023-46098-9.

23. **Pathak, N.K.** Plasmonic perovskite solar cells utilizing Au@SiO₂ core-shell nanoparticles / N.K. Pathak, N. Chander, V.K. Komarala, R.P. Sharma // *Plasmonics*. – 2017. – V. 12. – I. 2.– P. 237-244. DOI: 10.1007/s11468-016-0255-9.

24. **Omrani, M.** Impacts of plasmonic nanoparticles incorporation and interface energy alignment for highly efficient carbon-based perovskite solar cells / M. Omrani, R. Keshavarzi, M. Abdi-Jalebi, P. Gao // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. – Art. № 5367. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-022-09284-9.

References:

1. Nikolskaia A.B., Kozlov S.S., Vildanova M.F., Shevaleevskiy O.I. Power conversion efficiencies of perovskite and dye-sensitized solar cells under various solar radiation intensities, *Semiconductors*, 2019, vol. 53, issue 4, pp. 540-544. DOI: 10.1134/S1063782619040213.

2. Antush M., Grigorev S.A., Rubi V.M.A.E., Mije P. Primenenie foto-anoda na osnove TiO₂/krasitelya N719 v sensibilizirovannom krasitelem solnechnom elemente i analiz ego kharakteristik [Application of TiO₂/N719 dye photoanode in dye-sensitized solar cell and its performance analysis], *Elektrokhimiya [Electrochemistry]*, 2020, vol. 56, no. 11, pp. 1024-1033. DOI: 10.31857/S0424857020100023. (In Russian).

3. Kou Y., Oya T. Unique dye-sensitized solar cell using carbon nanotube composite papers with gel electrolyte, *Journal of Composites Science*, 2023, vol. 7, issue 6, art.no. 232, 13 p. DOI: 10.3390/jcs7060232.

4. Wanwong S., Sangkhun W., Wootthikanokkhan J. The effect of co-sensitization methods between N719 and boron dipyrromethene triads on dye-sensitized solar cell performance, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, issue 17, pp. 9202-9210. DOI: 10.1039/c8ra00862k.

5. Liang A., Liu Q., Wen G., Jiang Z. The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, vol. 37, pp. 32-47. DOI: 10.1016/j.trac.2012.03.015.

6. Lim S.P., Pandikumar A., Lim H.N., Huang N.M. Essential role of N and Au on TiO₂ as photoanode for efficient dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 2016, vol. 125, pp. 135-145. DOI: 10.1016/j.solener.2015.12.019.

7. Kabir D., Forhad T., Ghann W. et. al. Dye-sensitized solar cell with plasmonic gold nanoparticles modified photoanode, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, vol. 26, art.no. 100698, 6 p. DOI: 10.1016/j.nanoso.2021.100698.

8. Photiphitak C., Rakkwamsuk P., Muthitamongkol P., Sae-Kung C., Thanachayanont C. Effect of silver nanoparticle size on efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells, *International Journal of Photoenergy*, 2011, vol. 2011, issue 1, 8 p. DOI: 10.1155/2011/258635.

9. Sreeja S., Pesala B. Plasmonic enhancement of betanin-lawsone co-sensitized solar cells via tailored bimodal size distribution of silver nanoparticles, *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, art.no. 8240, 17 p. DOI: 10.1038/s41598-020-65236-1.

10. Shamsudin N.H., Shafie S., Ab Kadir M.Z.A. et. al. Flexible back-illuminated dye sensitised solar cells (DSSCs) with titanium dioxide/silver nanoparticles composite photoanode for improvement of power conversion efficiency, *Optik*, 2023, vol. 272, art. no. 170237, 10 p. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.170237.

11. Chen Y.-S., Choi H., Kamat P.V. A new class of thiolated gold sensitizers delivering efficiency greater than 2%, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, issue 24, pp. 8822-8825. DOI: 10.1021/ja403807f.

12. Abbas M.A., Yoon S.J., Kim H. et. al. Ag(I)-thiolate-protected silver nanoclusters for solar cells: electrochemical and spectroscopic look into the photoelectrode/electrolyte interface, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, issue 13, pp. 12492-12503. DOI: 10.1021/acsami.9b00049.

13. Song D.H., Kim H.S., Suh J.S., Jun B.H., Rho W.Y. Multi-shaped Ag nanoparticles in the plasmonic layer of dye-sensitized solar cells for increased power conversion efficiency, *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, issue 6, art.no. 136, 11 p. DOI: 10.3390/nano7060136.

14. Joshi D.N., Ilaiyaraja P., Sudakar C., Prasath R.A. Facile one-pot synthesis of multi-shaped silver nanoparticles with tunable ultra-broadband absorption for efficient light harvesting in dyesensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, vol. 185, pp. 104-110. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.05.018.

15. Selvapiya R., Abhijith T., Ragavendran V. et. al. Impact of coupled plasmonic effect with multishaped silver nanoparticles on efficiency of dye sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 894, art.no. 162339, 26 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162339.

16. Shahzad N., Chen F., He L., Li W., Wang H. Silver–copper nanoalloys-an efficient sensitizer for metal-cluster-sensitized solar cells delivering stable current and high open circuit voltage, *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 294, pp. 609-619. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.124.

17. Salimi K., Atilgan A., Aydin M. Y. et. al. Plasmonic mesoporous core-shell Ag-Au@TiO₂ photoanodes for

- efficient light harvesting in dye sensitized solar cells, *Solar Energy*, 2019, vol. 193, pp. 820-827. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.039.
18. Li W., Chen F. Alloying effect on performances of bimetallic Ag–Au cluster sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 632, pp. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.
19. Liu Q., Sun Y., Yao M. et. al. Au@Ag@Ag₂S heterogeneous plasmonic nanorods for enhanced dye-sensitized solar cell performance, *Solar Energy*, 2019, vol. 185, pp. 290-297. DOI: 10.1016/j.solener.2019.04.079.
20. Ai B., Fan Z., Wong Z.J. Plasmonic–perovskite solar cells, light emitters, and sensors, *Microsystems and Nanoengineering*, 2022, vol. 8, art.no. 5, 28 p. DOI: 10.1038/s41378-021-00334-2.
21. Mashrafi M., Anik M.H.K., Israt M.F., Habib A., Islam S. Modeling the path to > 30% power conversion efficiency in perovskite solar cells with plasmonic nanoparticles, *RSC Advances*, 2023, vol. 13, issue 28, pp. 19447-19454. DOI: 10.1039/d3ra02589f.
22. Mohammadi M.H., Eskandari M., Fathi D. Morphological investigation and 3D simulation of plasmonic nanostructures to improve the efficiency of perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, art. no. 18584, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-023-46098-9.
23. Pathak N.K., Chander N., Komarala V.K., Sharma R.P. Plasmonic perovskite solar cells utilizing Au@SiO₂ core-shell nanoparticles, *Plasmonics*, 2017, vol. 12, issue 2, pp. 237-244. DOI: 10.1007/s11468-016-0255-9.
24. Omrani M., Keshavarzi R., Abdi-Jalebi M., Gao P. Impacts of plasmonic nanoparticles incorporation and interface energy alignment for highly efficient carbon-based perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, art. no. 5367, 10 p. DOI: 10.1038/s41598-022-09284-9.

Original paper

Modification of perovskite and dye-sensitized solar cells with plasmonic nanoparticles

D.A. Ryzhkova, A.A. Cherepovskaya

Katanov Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.711

Abstract: Dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells can operate under conditions of low and diffuse solar radiation. This makes them promising candidates for replacing the silicon-based photoconverters which dominate at the market. The efficiency of such devices is largely determined by the morphology of electron-conducting photoelectrodes. One of the strategies for increasing it is the embedding of Ag and Au nanoparticles into the photoelectrode layer. Due to the phenomenon of the surface plasmon resonance, they enhance the scattering of the supplied light and affect the mechanism of electron transfer to the conduction band of the semiconductor. This leads to an increase in the electric current generated by the solar cell. The present work examines the influence of a number of parameters of embedded nanoparticles on the efficiency of photoconverters, such as size, shape and dielectric environment. It is shown that the use of bimetallic compounds Ag-Au, Ag-Cu and heterogeneous structures of various types allows achieving a higher efficiency of solar cells compared to devices modified with monometallic nanoparticles.

Keywords: dye-sensitized solar cells, perovskite solar cells, nanoparticles, silver, gold, surface plasmon resonance, bimetallic nanoparticles, core-shell structure.

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант четвертого года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Череповская Арина Александровна – студент магистратуры 2 курса обучения кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Daria A. Ryzhkova – 4th year postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Khakass State University

Arina A. Cherepovskaya – 2nd year graduate student, Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 05.10.2024; принята/accepted 10.10.2024.