

УДК 620.93; 53.084.872

# Графен в солнечной энергетике



А.В. Елещиков<sup>1,2</sup>, В.Ю. Зицерман<sup>1</sup>, Г.А. Кобзев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур (ОИВТ РАН), 125412, Москва, Ижорская, 13, стр. 2

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14  
E-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.08.2014

Принята в печать: 18.12.2014

Рассмотрены текущее состояние и результаты исследований, направленных на использование графена и основанных на нем материалов в различных видах солнечных элементов. Комплекс замечательных свойств (прозрачность, высокая подвижность носителей, прочность и химическая инертность) делают графен перспективным кандидатом в качестве электродного материала. Приведены и проанализированы данные по использованию графена в различных фотовольтаических устройствах, включая органическую фотовольтаику на базе полимеров и солнечные элементы на красителях.

## GRAPHENE FOR SOLAR ENERGY

There has been reviewed the current status and recent results of research addressed to the use of graphene and graphene-based materials in solar cells of various kinds. The combination of extraordinary properties such as high transparency, high mechanical strength and chemical inertness makes graphene perspective candidate for the usage as the basis for electrode material. The data related to the usage of graphene in various photovoltaic systems including organic photovoltaics on the basis of polymers and dye-sensitized solar cells have been presented and analyzed.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной энергетики наталкивается на ряд проблем, от успешного решения которых зависит будущее нашей цивилизации. С одной стороны, растущее потребление энергии на фоне искудения традиционных запасов полезных ископаемых (уголь, нефть, газ) требует привлечения новых способов получения энергии, не связанных с использованием этих ресурсов. С другой стороны, рост потребления энергии сопровождается негативным воздействием на окружающую среду, что, во-первых, ухудшает условия жизни в наиболее заселенных регионах планеты, а во-вторых, отрицательно влияет на глобальный климат Земли. В подобной ситуации возрастает значение возобновляемых источников энергии, использование которых не вызывает таких негативных последствий. Один из источников такого рода основан на применении солнечной энергии. Средняя мощность солнечного излучения, падающего на Землю, примерно в 100000 раз превышает мощность электроэнергии, производимой на электростанциях, поэтому энергия солнечного излучения составляет огромный недостаточно используемый ресурс для современной энергетики. Устройства, преобразующие энергию солнечного излучения в электричество, существуют более 50 лет, однако до настоящего времени

вклад солнечной энергетики в суммарный объем производимой на планете энергии не становится определяющим и не превышает нескольких процентов. Основной причиной подобного несоответствия является довольно высокая стоимость установок по преобразованию солнечной энергии в электричество и весьма низкий коэффициент такого преобразования. По этой причине в последнее время значительное внимание исследователей сосредоточено на проблеме повышения эффективности солнечной энергетики. Одним из факторов, определяющих направление таких исследований, является открытие новых форм наноматериалов, таких, как фуллерены, графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Структурные особенности и физические характеристики этих систем позволяют рассматривать их как подходящую основу для материала электродов в солнечных элементах (СЭ) и других устройствах для получения, преобразования и хранения энергии. В данной статье на примере графена рассматриваются возможности использования наноматериалов для электродов СЭ, анализируются и сравниваются различные подходы к решению этой проблемы, оцениваются перспективы развития солнечной энергетики на основе применения новых наноматериалов. Цель этой публикации — обратить внимание исследо-

вателей и научной общественности на те возможности, которые открываются при использовании графена и его производных для повышения рабочих характеристик СЭ, а также при замене традиционно используемых достаточно дорогих материалов на перспективные более дешевые и доступные наноматериалы.

### ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Солнечный элемент преобразует энергию солнечного излучения в электрическую энергию. Такое преобразование основано на фотовольтаическом эффекте, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения. СЭ является наиболее безопасным с экологической точки зрения средством получения электрической энергии, поэтому разработка подобных систем привлекает внимание большого числа лабораторий во всем мире. Простейшая конструкция солнечного элемента содержит  $p-n$ -переход с тонким металлическим контактом, сформированный на малой глубине от поверхности полупроводникового материала  $p$ -типа. На тыльную сторону пластины нанесен сплошной металлический контакт (контрэлектрод). В результате поглощения фотонов в  $p$ -слое вблизи  $p-n$ -перехода образуются неравновесные электрон-

дырочные пары. Генерируемые фотоэлектроны под действием электрического поля попадают в *n*-область. Аналогичный механизм определяет частичный перенос в *p*-слой избыточных дырок, созданных в *n*-слое. Все это приводит к образованию в *n*-слое дополнительного отрицательного заряда, а в *p*-слое — положительного заряда. В результате снижается величина контактной разности потенциалов, существующая первоначально между *p*- и *n*-слоями полупроводника, и во внешней цепи появляется напряжение.

Ключевым узлом любого СЭ является прозрачный проводящий электрод, который, с одной стороны, обеспечивает доступ солнечного излучения в область, где оно поглощается с образованием фотоэлектронов, а с другой стороны, обеспечивает транспортировку этих электронов (и, возможно, дырок) во внешнюю цепь. Для эффективной работы СЭ его электрод должен характеризоваться прозрачностью не ниже 80 %, работой выхода в диапазоне 4.5–5.2 эВ и достаточно низким удельным сопротивлением (на уровне  $k\Omega/\text{square}$ ).

Заметим, что удельное сопротивление двумерных структур, к которым относится также графен, принято характеризовать мерой сопротивления пленки при однородной толщине (sheet resistance). В обычном определении размерности удельного сопротивления  $\Omega \times \text{Area}/\text{Length}$ , где  $\text{Area} = \text{Width} \times \text{Length}$ , опускают второй множитель, т.е. принимают размерность  $\Omega \times \text{Width}/\text{Length}$ . Формально эта размерность не отличается от размерности сопротивления ( $\Omega$ ), но чтобы подчеркнуть различие, используют необычную запись:  $\Omega/\text{square}$  или  $\Omega/\square$ .

Наряду с этим, важной характеристикой материала является его умеренная стоимость. В настоящее время основным материалом для электродов СЭ является оксид индия-олова (ITO), физические характеристики которого практически полностью удовлетворяют приведенным выше требованиям. Однако высокая стоимость этого материала, его высокая механическая хрупкость, токсичность, а также ограниченные ресурсы индия на планете стимулируют усилия по поиску новых материалов, пригодных для использования в данном качестве. В этом плане весьма привлекательным объектом является графен, сочетающий достаточно высокую проводимость с прозрачностью (97.7 % для однослойного графена) и механической гибкостью.

Другим важным узлом СЭ является активная среда, представляющая собой материал, в котором поглощение солнечного излучения сопровождается образованием свободных электронов (фотоэлектронов). Эти электроны в дальнейшем захватываются электронными акцепторами и транспортируются на электрод. Эффективность использования солнечного излучения в СЭ определяется шириной запрещенной зоны  $\Delta$  полупроводникового материала. Поглощение испытывают только те фотоны, энергия которых  $\hbar\omega > \Delta$ . Энергия более длинноволновых фотонов, которые либо отражаются от поверхности полупроводника, либо проходят сквозь него без поглощения, безвозвратно теряется. С другой стороны, для перевода фотоэлектрона в зону проводимости достаточно энергии  $\Delta$ , так что, если энергия фотона превышает величину  $\Delta$ , то часть этой энергии, равная  $(\hbar\omega - \Delta)/\hbar\omega$ , также теряется, обращаясь в тепло. Исходя из этого, существует максимальное теоретическое значение эффективности использования СЭ, которое достигается при ширине запрещенной зоны полупроводника 1.13 эВ и составляет значение 33.7 %. При этом следует иметь в виду, что эффективность использования солнечного излучения не связана напрямую с эффективностью СЭ, поскольку последняя зависит также от эффективности использования фотоэлектронов. Фотоэлектроны, образованные в результате поглощения солнечного излучения, вносят вклад в получение электроэнергии в случае, если они не успевают рекомбинировать прежде, чем будут захвачены акцептором, который обычно располагается в переходной области между активной средой и электродом. Указанное условие не может быть полностью выполнено для всех фотоэлектронов, поэтому эффективность существующих СЭ значительно ниже приведенного выше значения и, как правило, не превышает 15 %. Отметим, что соотношение между временами рекомбинации носителей и их диффузии на границу активной среды зависит от размеров области, заполненной активной средой. Чем меньше этот размер, тем короче время диффузии и тем соответственно выше вероятность того, что фотоэлектрон внесет вклад в формирование фотоэдс. Этим обстоятельством обусловлена тенденция в развитии солнечной энергетики, связанная с переходом к наноструктурированным материалам. В активной среде, выполненной из наноструктурированного материала,

достигается более полное использование фотоэлектронов.

На первый взгляд, идеальным материалом для преобразования солнечной энергии в электричество является кремний, имеющий ширину запрещенной зоны 1.1 эВ, близкую к оптимальной. Запасы кремния на Земле практически неограниченны, технологии получения полупроводников на основе кремния в больших масштабах достаточно хорошо развиты. Однако кремний является хрупким материалом, поэтому для предотвращения разрушения СЭ при длительном сроке эксплуатации требуется защита из специальных сортов стекла, стоимость которой сопоставима со стоимостью самих СЭ. Несмотря на эту трудность, до нынешнего времени кремний является основным материалом для изготовления активной среды СЭ.

Коэффициент использования солнечного излучения в СЭ может быть существенно повышен в результате применения многослойных полупроводниковых структур с различными значениями ширины запрещенной зоны в каждом слое. В узкозонном слое поглощается длинноволновая часть солнечного излучения, в то время как поглощение коротковолновых фотонов в слоях с более широким зазором приводит к меньшим потерям. Так, расчеты показывают, что для двухслойных СЭ оптимальные значения ширины запрещенной зоны составляют 1.64 и 0.94 эВ, а теоретическая эффективность достигает значения 44 %. Трехслойный СЭ с зазорами 1.83, 1.16 и 0.71 эВ имеет эффективность 48 %. Гипотетический СЭ с бесконечным числом слоев имеет теоретическую эффективность использования солнечного излучения 64 %. Хорошим приближением к такому гипотетическому устройству являются так называемые *варизонные* структуры, в которых за счет плавного изменения степени легирования (химического состава полупроводника) создается градиент ширины запрещенной зоны. Наряду с легированием полупроводника различными примесями (создание *p-n*-переходов), неоднородность структуры СЭ может быть достигнута также путем соединения различных полупроводников с неодинаковой шириной запрещенной зоны — энергии отрыва электрона от атома (создание гетеропереходов). Возможны также различные комбинации перечисленных выше данных, СЭ на основе многослойных структур не требуют использования кремния, ширина запрещенной зоны которого не является оптималь-

ной для структур подобного рода. Такая ситуация стимулирует исследования, направленные на поиск альтернативных материалов для СЭ.

Наряду с кремнием, в многослойных СЭ применяется арсенид галлия, а также сульфиды и некоторые другие полупроводниковые материалы. Конкурентоспособность солнечной энергетики в сравнении с невозобновляемыми источниками энергии ограничена высокой стоимостью изготовления кремниевых и других полупроводниковых кристаллов с подходящими характеристиками и с необходимостью модификации ширины запрещенной зоны материала в результате легирования. Высокая стоимость изготовления материалов для СЭ на основе кремния обусловлена необходимостью использования повышенных температур и высокого вакуума.

В связи с этим внимание научного мирового сообщества обращено на исследование материалов для СЭ других классов: на основе полимеров, обладающих полупроводниковыми свойствами (органическая фотовольтаика), и на основе красителей, так называемые СЭ, сенсibilизированные красителем. Такие материалы относительно просты и недороги в изготовлении, имеют низкий удельный вес и обладают превосходными механическими, оптическими и электрическими характеристиками. В СЭ на основе органических полупроводников солнечное излучение поглощается молекулами красителя, что приводит к образованию элементарных возбуждений (экситонов), способных перемещаться по объему материала. При взаимодействии с молекулами акцептора происходит диссоциация экситона с образованием электрона и дырки, которая сопровождается передачей электрона от возбужденной молекулы (донора) молекуле акцептора. Обычно этот процесс происходит в переходной области (интерфейсе), разделяющей два полупроводниковых материала с различными значениями потенциала ионизации или сродства к электрону. Весьма подходящей присадкой к сопряженным полимерам, используемым в экспериментах с СЭ, является молекула фуллерена  $C_{60}$ , которая обладает высоким сродством к электрону и способна присоединять до 6 электронов при комнатной температуре. Уже первые эксперименты продемонстрировали высокую квантовую эффективность (близкую к единице) образования свободных электронов при поглощении световой энергии при сочетании проводящих полимеров

с пленкой фуллерена  $C_{60}$  (см. [1] и литературу, цитированную в следующем разделе).

При этом полная эффективность преобразования солнечного излучения в электричество в системах, основанных на подобном сочетании, оставалась относительно невысокой, что связано в первую очередь с конкуренцией процессов диффузии экситонов, образованных в результате поглощения оптического излучения, и их рекомбинации в объеме прежде, чем они достигнут интерфейса. Таким образом, при разработке и усовершенствовании СЭ на основе полимерных материалов основные усилия исследователей сосредоточены на создании оптимальной конфигурации прибора, обеспечивающей максимально возможное отношение времени рекомбинации экситонов ко времени их диффузии на интерфейс. Использование материалов на основе графена рассматривается как один из наиболее эффективных подходов к решению этой задачи (см. ниже раздел «Графен в СЭ на основе полимеров»).

В СЭ на основе красителей солнечное излучение поглощается молекулами красителя, что порождает цикл электрохимических (окислительно-восстановительных) процессов, напоминающих естественный фотосинтез. Структура такого элемента относительно проста, включая два электрода (один из которых насыщен красителем) и йодсодержащего электролита. Так же, как и для органической фотовольтаики, здесь ведутся напряженные работы по подбору материалов—аналогов для электродов, электролита и других элементов. При оптимизации использование графена в качестве электродного материала открывает возможности повышения рабочих характеристик. Механизм фотохимических процессов, ответственных за генерацию тока, и перспективы использования графена рассмотрены далее в разделе «Графен в СЭ на основе красителей».

В качестве основных параметров, характеризующих работу СЭ, используются напряжение холостого хода  $V_{OC}$ , величина которого определяется электронной структурой материалов, используемых в качестве донора и акцептора электронов, ток короткого замыкания  $J_{SC}$ , который выражается через произведение концентрации заряженных частиц в материале, образованных под действием солнечного излучения или его симулятора, на подвижность этих частиц, и коэффициент преобразования энергии солнечного

излучения в электричество  $\eta$ . Помимо этого, важным параметром является фактор заполнения FF, определяемый согласно соотношению

$$FF = I_{MPP} \times V_{MPP} / J_{SC} \times V_{OC}. \quad (1)$$

Здесь  $I_{MPP}$  и  $V_{MPP}$  — значения тока и напряжения на электродах устройства в точке максимальной мощности (MPP). Поскольку реальное значение напряжения на электродах работающего СЭ всегда ниже напряжения холостого хода  $V_{OC}$ , а ток через прибор при наличии нагрузки всегда ниже тока короткого замыкания  $J_{SC}$ , величина фактора заполнения, которая зависит от электронной структуры материала, всегда меньше единицы.

Следует отметить, что фотокаталитические реакции, которые составляют основу прямого преобразования солнечного излучения в электричество [1–5], могут быть положены в основу других подходов, позволяющих использовать солнечное излучение с целью получения энергии. Так, активно разрабатываются устройства для фотокаталитического разложения воды с целью получения водорода, являющегося идеальным с экологической точки зрения топливом [6–8]. В таких устройствах солнечное излучение служит дополнительным катализатором, способствующим протеканию реакции разложения воды, приводящей к получению водорода. Еще одно направление исследований связано с разработкой процесса фотокаталитического восстановления  $CO_2$  с целью получения искусственного углеводородного топлива [9, 10]. Успешное развитие всех этих направлений многие исследователи связывают с разработкой и созданием наноструктурированных материалов на основе графена и других форм наноуглерода.

#### МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СЭ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

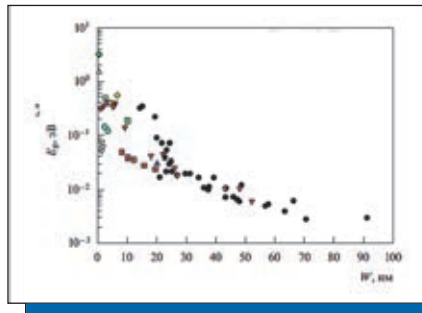
Интерес к использованию графена в качестве основы материала для электродов СЭ связан с тем, что данный материал сочетает в себе целый ряд характеристик, привлекательных с этой точки зрения. Прежде всего, графен является практически прозрачным материалом для солнечного излучения, что позволяет с высокой эффективностью использовать излучение, попадающее на прибор. Коэффициент поглощения оптического излучения для однослойного графена составляет значение  $\chi = \alpha l \approx 2.3\%$ , где  $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$  — постоянная тонкой структуры. По мере увеличения числа

слоев в графеновой пленке ее прозрачность, естественно, снижается, однако коэффициент поглощения оптического излучения для графена, состоящего из нескольких слоев, не превышает нескольких процентов, что обеспечивает достаточно полное преобразование энергии солнечного излучения в электричество. Сочетание прозрачности с хорошей электропроводностью открывает возможность применения графена как в качестве окна для оптического излучения, так и в качестве канала для транспортировки фотоэлектронов. Возможность создавать на основе графена гибкие прозрачные проводящие пленки открывает новые более практичные направления развития солнечной энергетики, основанные на использовании рулонов большой площади. Высокая теплопроводность графена позволяет более эффективно отводить тепло от систем, производящих электроэнергию, что обеспечивает максимальную эффективность устройства.

К числу привлекательных качеств графена с точки зрения его использования в СЭ является возможность получения образцов с практически любым значением ширины запрещенной зоны. Листы графена больших поперечных размеров (более 100 нм) характеризуются практически нулевым значением ширины запрещенной зоны. Однако для достаточно узких графеновых лент величина этого параметра, грубо говоря, обратно пропорциональна ширине ленты, что в принципе позволяет создавать устройства с заданной шириной запрещенной зоны. Это иллюстрируется *рис. 1*, где представлены результаты измерений и расчетов ширины запрещенной зоны графеновых лент различной ширины.

Другой подход к изменению ширины запрещенной зоны графена основан на химической функционализации графеновых листов [12]. Примером подобной модификации графена может служить функционализация графенового листа атомами водорода вдоль параллельных дорожек, расположенных друг от друга на одинаковом расстоянии (см. *рис. 2а*). Зависимость ширины запрещенной зоны такого образца от расстояния между дорожками, вычисленная для недеформированного, растянутого и сжатого графенового листа авторами работы [11], представлена на *рис. 2б*.

Используя описанную выше концепцию многослойных структур и комбинируя графеновые полоски с различной шириной запрещенной зоны можно, в принципе, создавать прием-



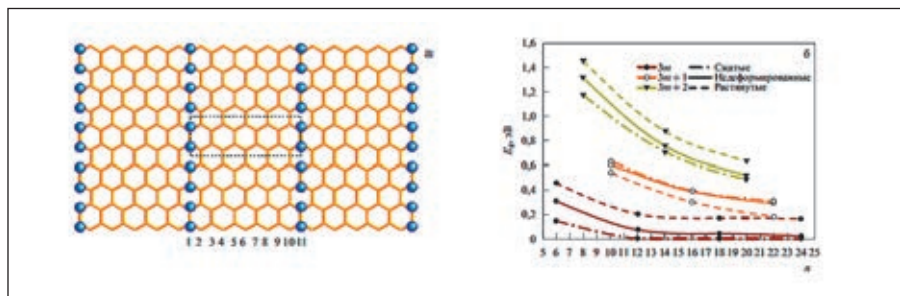
**РИСУНОК 1** | Ширина запрещенной зоны графеновых лент различной ширины, измеренная и рассчитанная различными авторами [11]

ные устройства с оптимальным коэффициентом преобразования солнечного излучения в электричество (близким к 60 %). В настоящее время развито достаточно большое количество подходов к получению графена. Эти подходы детально описаны и проанализированы во множестве обзорных статей последних лет [13–31] и здесь они рассматриваться не будут. Отметим только, что образцы графена, синтезированные различными методами или даже одним методом, но при различных условиях, существенно отличаются друг от друга своими характеристиками, такими, как поперечные размеры, количество слоев, степень и тип функционализации, содержание и тип дефектов, электропроводность и теплопроводность и т.п.

Поскольку исследования, направленные на использование графена в качестве прозрачного электрода, обусловлены необходимостью замены традиционно используемого для этой цели материала на основе оксида индия-олова (ИТО), результаты экспериментов по испытанию прозрачных электродов на основе графена обычно сравниваются с соответствующими данными для электродов на основе ИТО. При этом результаты первых экспериментов, выполненных в данном направлении (напр., [32, 33]), оказались весь-

ма скромными, так что рабочие характеристики СЭ с электродами на основе графена заметно уступали соответствующим показателям для ИТО. Это обусловлено весьма низким качеством приготовления графеновых пленок, используемых в экспериментах, в силу которого пленки имели слишком высокое сопротивление (десятки кΩ/square) по сравнению с соответствующим показателем для ИТО (десятки Ω/square). Однако по мере совершенствования технологии получения графена ситуация постепенно меняется в пользу этого материала. Примером такого позитивного продвижения может служить работа [34], авторы которой синтезировали графен на поликристаллической никелевой подложке с помощью метода CVD с использованием метана в качестве углеродсодержащего газа. Полученная графеновая пленка переносилась на подложку РММА, после чего пленка вместе с подложкой накладывалась на желаемую подложку из стекла или PET (полиэтилентерефталат), а РММА-подложка удалялась с помощью растворителя на основе ацетона. Данный процесс повторялся многократно до получения графеновой пленки нужной толщины.

Графеновый слой, выращенный методом CVD, характеризуется достаточно высокой прозрачностью: коэффициент пропускания излучения в диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм изменяется от 86 до 95 %. Сопротивление электрода зависит от прозрачности и составляет значение 230 Ω/square при прозрачности 72 % и 8.3 Ω/square при прозрачности 91 %. Привлекательной особенностью электродов на основе графена является их способность выдерживать изгибную нагрузку без существенного снижения рабочих характеристик. Так, после 100 циклов обратимого изгиба проводимость пленки PET/графен снизилась всего на 7.9 %, в то время как подобная процедура привела к снижению проводимости аналогичной



**РИСУНОК 2** | а) Атомная структура графеновых лент, содержащих функционализированные атомами водорода дорожки; б) зависимости ширины запрещенной зоны таких лент от расстояния между функционализированными водородом дорожками [11]

**ТАБЛИЦА 1** | Материалы для электродов СЭ на основе графена

Материал электрода	Метод получения	Прозрачность, %	Удельное сопротивление, $\text{k}\Omega/\text{square}$	Конфигурация	PCE, %	FF
rGO	Восстановление с помощью гидразина и отжиг при 700° C	69	17.9	rGO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/LiF/Al	0.13	0.25
rGO	Восстановление с помощью паров гидразина и отжиг при 400° C	85–95	100–500	rGO/CuPc/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	0.34	0.4
rGO	Восстановление с помощью гидразина, отжиг при 200° C и последующая обработка SOCl <sub>2</sub> с целью легирования Cl	60–95	≈ 100	rGO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Al	0.1	
rGO-CNT	Восстановление с помощью гидразина	86	0.24	rGO-CNT/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Ca:Al	0.85	0.42
ITO-GO/ SWCNT				ITO/GO:SWCNT/ P3HT:PCBM/Ca:Al	4.10	0.628
rGO	Восстановление с помощью паров гидразина и отжиг при 1100° C	61.2	0.42	rGO/ZnO/P3HT/PEDOT:PSS/ Au	0.31	0.33
CVD-графен	Послойный перенос с помощью PMMA в сочетании с кислотным легированием	90	0.08	Графен/MoO <sub>3</sub> + PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/LiF/Al	2.5	0.45– 0.51
CVD-графен	Травление Ni с последующим скреблением	87	0.606	Графен/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/TiO <sub>x</sub> /Al	2.6	0.48
CVD-графен	Перенос с помощью PMMA	92	0.25	Графен/PEDOT:PSS/CuPc/ C <sub>60</sub> /BCP/Ag	0.85	0.36
CVD-графен	Послойный перенос с помощью липкой ленты			ITO/ZnO/P3HT:PCBM/GO/ графен	2.5	0.44
CVD-графен		72–91	0.23–8.3	Графен/PEDOT:PSS/CuPc/ C <sub>60</sub> /BCP/Al	1.18	
Многослойный CVD-графен		84.2	0.374	Графен/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Ca:Al	1.17	
CVD-графен CVD-графен, легированный AuCl <sub>3</sub>		97.1 91.2	0.5–0.3	Графен/PEDOT:PSS/CuPc/ C <sub>60</sub> /BCP/Ag	1.63	
CVD-графен, легированный органическими молекулами		92.2	0.278	G/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ Ca:Al	2.58	

пленки PET/ITO на 3 порядка величины. Такой результат обусловлен хрупкостью ITO, в силу которой при изгибной нагрузке на пленке возникают мелкие трещины и другие повреждения.

Фотовольтаическое устройство имело следующую структуру: графен/PEDOT:PSS/фталоцианин меди (CuPc)/фуллерен (C<sub>60</sub>)/батокупраин (BCP). Параметры этого устройства сравнивались с параметрами прототипа, в котором вместо графенового слоя была пленка ITO/Al. Измерения показали, что, несмотря на заметное различие в значениях удельного сопротивления (2.1  $\text{k}\Omega/\text{square}$  против ~1  $\text{k}\Omega/\text{square}$ ), характеристики фото-

вольтаического устройства на основе графена практически не уступают соответствующим параметрам системы на основе ITO ( $V_{\text{OC}} = 0.48$  В в обоих случаях;  $J_{\text{SC}} = 4.73$  и 4.69  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; FF = 0.52 и 0.57;  $\eta = 1.18$  % и 1.27 % соответственно).

Низкие значения КПД-преобразования солнечной энергии в электричество, измеренные для фотовольтаических систем на основе графена, обусловлены относительно высоким удельным электрическим сопротивлением графеновых слоев, что, в свою очередь, вызвано большим количеством дефектов. Снижение сопротивления может быть достигнуто в результате легирова-

ния графена, которое приводит к изменению его электронной структуры. Так, в работе [35] сообщается об эффекте снижения сопротивления четырехслойной графеновой пленки в результате легирования кислотами HCl и HNO<sub>3</sub> до величины ≈ 80  $\text{k}\Omega/\text{square}$  при коэффициенте пропускания излучения с  $\lambda = 550$  нм, равном 90 %. Это позволило поднять значение КПД-преобразования солнечной энергии в электричество до ≈ 2.5 %, что лишь на 20 % уступает соответствующему показателю для СЭ на основе ITO. Следует отметить, однако, что легирование кислотами графенового электрода негативно влияет на долговременную

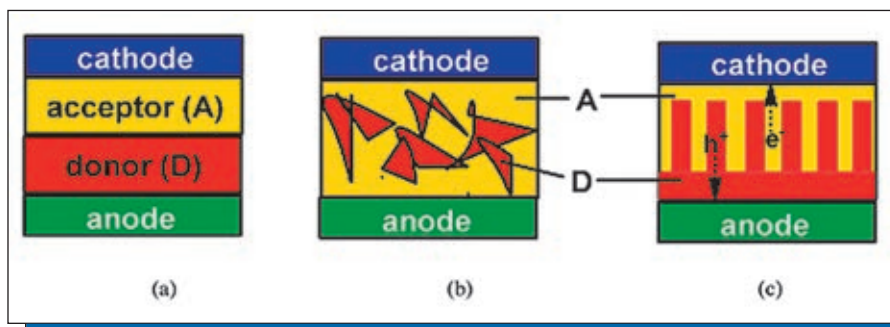
стабильность устройства, поскольку при нагреве или электрической нагрузке наблюдается снижение содержания лигандов.

Указанного недостатка лишены графеновые пленки, легированные органическими молекулами. Примером может служить работа [36], в которой сообщается об использовании в качестве прозрачного электрода пленки графена, слои которого проложены слоями тетра-цианохинодиметана (TCNQ). Молекулы TCNQ осаждаются в паровой фазе на поверхность графеновых слоев и в качестве *p*-лигандов способствуют увеличению концентрации дырок в графеновых слоях. В результате легирования коэффициент преобразования солнечного излучения в электричество возрос до значения 2.58 %, сопоставимого с соответствующим показателем для электродов на основе ИТО. В табл. 1 приведена сводка результатов экспериментов по использованию материалов на основе графена в качестве прозрачных электродов для СЭ.

#### ГРАФЕН В СЭ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Одно из направлений развития солнечной энергетики связано с разработкой солнечных элементов на основе полимеров (Organic photovoltaic cells, OPV). В устройствах этого типа в качестве активной среды, поглощающей солнечное излучение и генерирующей свободные электроны, используются полимерные материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами. Различные конфигурации таких устройств схематически представлены на рис. 3. Солнечное излучение поглощается в донорной среде, образующиеся там свободные электроны захватываются в материале акцептора, откуда транспортируются на катод, в то время как дырки транспортируются в направлении анода. Среди наиболее распространенных материалов для активной среды OPV в первую очередь следует упомянуть поли(3-гексилтиофен) (P3HT) и его производные. Ширина запрещенной зоны этого материала находится в диапазоне 1.9–2.0 эВ, что соответствует краю полосы поглощения  $\lambda \approx 600$  нм.

Можно выделить несколько направлений использования графена в СЭ на основе полимеров. В первую очередь, графен может служить в качестве основы для материала гибких прозрачных проводящих электродов (как анода, так и катода). Еще одно направление применения графена связано с его использованием в качестве присадки к донорному или донорно-акцептор-



**РИСУНОК 3** | Конфигурации солнечных элементов на основе полимеров. (а) конфигурация двойного слоя; (б) конфигурация с донорно-акцепторной смесью; (с) конфигурация сопряженных гетеропереходов

ному материалу для облегчения транспортировки носителей на электроды. Кроме того, графен может применяться в качестве слоя, разделяющего различные материалы СЭ. В одной из первых публикаций [37], посвященных разработке СЭ с использованием графена в этом качестве, применялись образцы графена, полученные с помощью модифицированного метода Хаммерса и последующей функционализации. Слои оксида графена толщиной  $\sim 0.7$  нм имели поперечные размеры на уровне нескольких сот нм. В результате функционализации, проводимой с помощью фенилизотиоцианата, графен становился растворимым в органических растворителях, таких, как 1,2-дихлорбензол (DCB). Для изготовления фотовольтаического устройства раствор P3HT/функционализированный графен в 1,2-дихлорбензоле с массовым содержанием графена 0, 2.5, 5, 10 и 15% наносился на ИТО-подложку, покрытую слоем PEDOT:PSS(поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфонат)). Затем на активный слой наносились пленки LiF и Al. Полученная структура ИТО (17  $\Omega/\text{square}$ )/PEDOT:PSS (40 нм)/P3HT:графен (100 нм)/LiF (1 нм)/Al (70 нм) характеризовалась значением  $V_{OC}$  в диапазоне 0.7–1.1 В, что примерно вдвое превышает соответствующий показатель, измеренный для фотовольтаического элемента с той же структурой активного слоя, но без присадки графена (0.42 В). При оптимальном содержании графена (10 %) эффективность преобразования солнечного излучения в электричество составила 1.1 %, а фактор заполнения оказался равным 0.38. Табл. 2 содержит сравнение параметров СЭ с активной средой без присадки и с присадкой графена.

#### ГРАФЕН В СЭ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ

Еще одной разновидностью СЭ является фотовольтаические устройства

с чувствительным элементом на основе красителя (Dye-sensitized solar cells, DSSC) [38]. Такие устройства состоят из двух электродов и йодсодержащего электролита. Один электрод состоит из насыщенного красителем оксида (как правило,  $\text{TiO}_2$ ), другим электродом является прозрачная электропроводящая подложка. При фотовозбуждении красителя электрон перемещается в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , достигает электрода и стекает по цепи во второй электрод. Восстановление молекулы красителя происходит путем отщепления электрона от иона  $\text{I}^-$  с переводом его в состояние  $\text{I}_3^-$ . Этот ион забирает 2 электрона на контрэлектроде, восстанавливаясь по реакции  $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ , что и замыкает электрическую цепь. Механизм работы такой фотовольтаической ячейки напоминает природный фотосинтез.

Как и в случаях других типов СЭ, ведущее направление модификации СЭ на основе красителей связано с заменой традиционного ИТО материала для прозрачных электродов на графен [39–45]. В табл. 3 приведены аналогичные данные для электродов с присадкой графена в СЭ на основе красителей.

Результаты первого эксперимента по использованию графеновых электродов в СЭ на основе красителей [46] оказались весьма скромными. В этой работе тонкая пленка из оксида графена наносилась в виде водной дисперсии на кварцевую подложку, после чего подвергалась термообработке при температуре 1100° С с целью восстановления оксида. Такая пленка обладала удельной проводимостью 550 См/см и прозрачностью на уровне 70 % в диапазоне длин волн от 1 до 3 мкм, значение которой, однако, снижалось до 50 % при  $\lambda = 0.4$  мкм. Столь невысокими показателями обусловлено и более чем скромное значение  $\eta = 0.26$  %. Последующие усилия оказались более результативными.

**ТАБЛИЦА 2** | Сравнение параметров СЭ с активной средой без присадки и с присадкой графена [31]

Состав активной среды	X	$V_{OC}$ , В	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	FF	$\eta$ , %	
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:X/LiF/Al	PDI	0.49	0.78	0.17	0.064	
	Смесь графен-PDI	0.90	0.013	0.18	0.002	
	Гибридные проволоочки PDI-графен	0.78	3.75	0.35	1.04	
ITO/PEDOT:PSS/X/C <sub>60</sub> /Al	P3HT	0.23	1.9	0.45	0.20	
	Графен-P3HT	0.43	3.5	0.41	0.61	
	Смесь графен/P3HT	0.27	1.8	0.38	0.18	
ITO/PEDOT:PSS/X/Al	C <sub>60</sub> :P3HT	0.43	2.34	0.47	0.47	
	C <sub>60</sub> -графен:P3HT	0.56	4.45	0.49	1.22	
	C <sub>60</sub> :смесь графен:P3HT	0.40	2.81	0.39	0.44	
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:X/LiF/Al	Графен	0.43	0.037	0.21	0.003	
	ANI-GQDs (0.5 % по массе)	0.62	2.65	0.47	0.77	
	ANI-GSs (0.5 %)	0.71	0.15	0.19	0.02	
	ANI-GQDs (1 %)	0.61	3.51	0.53	1.14	
	ANI-GSs (1 %)	0.72	0.19	0.22	0.03	
	ANI-GQDs (3 %)	0.58	1.32	0.51	0.39	
	ANI-GSs (3 %)	0.86	0.55	0.27	0.13	
	ANI-GQDs (5 %)	0.59	0.36	0.52	0.12	
	ANI-GSs (5 %)	0.94	1.5	0.33	0.46	
	ANI-GSs (10 %)	0.88	2.65	0.28	0.65	
ITO/P3HT:графен:MOMO-PPV/LiF/Al	10:1:0	0.73	3.98	0.36	1.05	
	10:1:0.5	0.76	4.08	0.38	1.18	
	10:1:1	0.81	4.21	0.39	1.33	
	10:1:1.5	0.88	4.39	0.39	1.51	
	10:1:2	0.83	4.28	0.38	1.35	
	ITO/P3HT:графен:P3OT/LiF/Al	10:1:0	0.73	3.98	0.36	1.05
		10:1:1	0.75	4.03	0.37	1.12
		10:1:2	0.74	3.94	0.36	1.04
		10:1:3	0.76	3.92	0.34	1.02

Так, в работе [47] для изготовления контрэлектрода использовалась дисперсия чешуек из оксида графена, восстановленного с помощью гидразина, в терпинеоле с добавлением 5 % этилцеллюлозы. Эта дисперсия наносилась на прозрачную пленку из фтористого оксида олова (FTO), после чего подвергалась термообработке при температуре 400° С, что приводило к образованию трехмерной графеновой структуры. Указанная структура характеризовалась весьма низким значением удельного сопротивления ( $R_{ct} = 1.2 \Omega/\text{square}$ ), что позволило получить СЭ со значением параметра  $\eta = 6.81 \%$ , которое сопоставимо с соответствующими показателями для коммерческих устройств традиционной структуры. Еще более высокие показатели характеризуют СЭ на основе красителей с контрэлектродом, содержащим нанопластины (GNP) толщиной до 5 нм, которые состоят из нескольких графеновых слоев [48, 49]. В качестве окислительно-восстановительной пары авторы использовали систему Со(III)/(II). Дисперсия

графеновых нанопластинок наносилась на подложку из FTO, и характеристики полученного таким образом гибридного электрода сравнивались с параметрами традиционно используемого в подобных устройствах электрода Pt-FTO. Результаты сравнения указывают на более высокую каталитическую активность электрода GNP-FTO по отношению к прототипу Pt-FTO, а также на хорошую стабильность этого электрода по отношению к процессу зарядки/разрядки. Так, сопротивление материала электрода оставалось на низком уровне ( $3.3 \Omega/\text{square}$ ) после 10 циклов зарядки/разрядки, в то время как сопротивление электрода на основе Pt-FTO при тех же условиях возросло со значения 5.5 до  $19.3 \Omega/\text{square}$ . СЭ с электродом GNP-FTO демонстрирует достаточно высокие рабочие характеристики:  $\eta = 9.4 \%$  при факторе заполнения 0.72, что превосходит соответствующие показатели для СЭ со стандартным контрэлектродом на основе Pt-FTO.

В предыдущем примере использовался графен в конструкции электрода

позволяет избежать применения дорогой платины, однако по-прежнему требует применения подложек из FTO или ITO. Попытка избавиться от использования этих материалов и изготовить контрэлектрод полностью из материалов на основе углерода была предпринята авторами работы [50], которые изготовили гибридный электрод (VACNT/GP), выращивая вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (VACNT) на поверхности графеновой бумаги (GP). Подобная комбинация не только позволяет снизить сопротивление на интерфейсе электролит-электрод, но также облегчает транспортировку ионов  $I_3^-$  через пористую структуру VACNT. Полученный материал для электрода демонстрирует высокое значение  $\eta = 6.05 \%$  без необходимости использования подложек на основе FTO или ITO.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Подводя итоги выполненному анализу, можно заключить, что перспектива модификации СЭ в результате использования графена стимулировала усилия

**ТАБЛИЦА 3** | Электроды с присадкой графена в СЭ на основе красителей

Материал электрода	Процедура изготовления	Удельное сопротивление, $k\Omega/square$	PCE, %	FF
Кварц-rGO	Осаждение rGO на кварц из раствора с последующей термообработкой при 1100° C	1.8	0.26	0.36
Графеновые пластины на подложке FTO	Капельное осаждение графеновых пластин на подложку FTO	0.05	5.00	0.52
FTO-FGS	Термическая эксфолиация графеновых слоев с целью получения FGS; спиновое покрытие дисперсии FGS на FTO	0.00064	5.0	0.60
ITO-rGO-PEDOT:PSS PB	Смешение rGO с PEDOT:PSS и последующее спиновое покрытие ITO		4.5	0.48
FTO-rGO-CNT-TiO <sub>2</sub>	Термообработка GO при 1050° C, затем смешение с УНТ, обработанными кислотой, и пастой TiO <sub>2</sub> и нанесение FTO	13.56	6.11	0.70
FTO-rGO	Восстановление GO с помощью гидразина, нанесение на FTO методом скрин-принтинга и последующая термообработка при 400° C	1.2	6.81	0.54
ITO-rGO	Восстановление GO в ВЧ-разряде, смешение с NMP, нанесение на ITO		2.19	0.56
FTO-MWCNT-rGO	Пленка с выращенными на ее поверхности MWCNT переносится на FTO		3.0	0.7
Графит-rGO-CNT	Восстановление GO в ВЧ-разряде, смешение с суспензией УНТ, осаждение на электрод из графитовой бумаги методом электрофореза	9.8	6.17	0.613
FTO-rGO-Pt	Осаждение rGO на PDDA, модифицированной с помощью FTO, смешение с H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , термическое восстановление при 350° C	7.7	6.09	0.73
FTO-rGO	Осаждение суспензии rGO на FTO методом электрофореза и термообработка при 600° C	38	5.69	0.653
FTO-графеновые пластины	Капельное нанесение графеновых пластин из раствора на FTO, термообработка при 500° C	0.7	9.3	0.70
FTO-графеновые пластины	Капельное нанесение графеновых пластин из раствора на FTO, термообработка при 500° C	3.3	9.4	0.72
FTO-TiN/N-легированный графен	Восстановление GO через разложение полимера C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> в присутствии прекурсора Ti с последующим капельным нанесением на FTO	5.67	5.78	0.64
Графеновая бумага-CNT	Вертикально ориентированные УНТ выращиваются на графеновой бумаге	50	6.05	0.624
GO	Метод Штауденмайера		0.74	0.16
Графен	Термическая эксфолиация		2.82	0.54
rGO	Модифицированный метод Хаммера		2.64	0.46
Графен, легированный фтором	CVD-процесс		2.56	0.36
Графен, легированный NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CVD-процесс		3.21	0.37
rGO, функцио-нализованный -NHCO-	Химический процесс		2.45	0.31
Графеновая пена, легированная азотом	Химический процесс		7.07	0.58
Композит графен-CoS	CVD-процесс		2.45	0.31
Композит графен-Pt	Химический синтез		3.9	0.52
Композит графен-Pt	Термическая эксфолиация/химический синтез		2.9	0.59
Композит графен-Pt	Химический синтез		7.66	0.71
Нанокompозит углерод-графен	Химический синтез		9.7	0.77
Композит графен-Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	Гидротермальный процесс		5.7	0.61



Композит rGO-NiO	Химический синтез		3.06	0.61
Композит rGO-CNT	Химический синтез		7.55	0.62
Композит графен-MWCNT	CVD-процесс		4.46	0.7
Композит rGO-MWCNT	Химический синтез/ CVD-процесс		7.55	0.63
Композит графен-PEDOT	Химический синтез		6.26	0.63
Оксид графена и катион PDDA	Химический синтез		9.54	0.74
Композит rGO-PANI	Химический синтез		6.15	0.65
Композит графен-Ag NW	Коммерчески доступен		1.6	0.005
Композит графен-TiN	Химический синтез		5.8	0.64

### Обозначения к таблицам 1–3<sup>1</sup>.

GO – оксид графена; rGO – восстановленный оксид графена; PEDOT – поли(3,4-этилендиокситиофен); P3HT – поли(3,4-этилендиокситиофен); BCP – батокупроин; CNT – углеродные нанотрубки (УНТ); SWCNT – однослойные УНТ; CVD-графен – графен, полученный методом химического осаждения паров (CVD); PCE – эффективность преобразования солнечной энергии; FF – коэффициент заполнения; ITO – оксид индий-олово; FGS – слои функционализированного графена; FTO – фтористый оксид олова; PB – пиренбутират; NMP – N-метил-пирролидон; MWCNT – многослойные УНТ; PDDA – поли(диаллилдиметил аммоний хлорид); ANI-GQDs – графеновые квантовые точки, функционализированные анилином; ANI-GSs – графеновые слои, функционализированные анилином.

<sup>1</sup> Более полные версии таблиц с включением обширных литературных ссылок читатель может найти на портале [www.thermophysics.ru](http://www.thermophysics.ru)

многих научных коллективов, направленные на совершенствование различных узлов СЭ. В первую очередь, речь идет о создании гибких прозрачных электродов на основе графеновых материалов. При этом находят свои применения такие качества графена, как высокая прозрачность для солнечного излучения, хорошая электропроводность, гибкость, способность сохранять свои электрические показатели при многократных изгибных нагрузках. Анализ экспериментальных данных, представленных, в частности, в *табл. 1*, показывает, что к настоящему времени усилия исследователей в направлении разработки электродов СЭ на основе графена не привели к созданию СЭ, характеристики которых сопоставимы с соответствующими показателями коммерческих устройств, работающих на основе традиционного материала ITO. Это обусловлено недостаточно высокой электропроводностью графена по сравнению с ITO, что, в свою очередь, объясняется трудностями технологии производства бездефектного графена в больших количествах. Тем не менее анализ литературы последних лет указывает на тенденцию, согласно

которой в результате совершенствования технологии получения графена показатели, характеризующие материал для электродов СЭ на основе графена, непрерывно улучшаются, приближаясь к соответствующим показателям для ITO. Это внушает уверенность в том, что создание конкурентоспособных коммерческих СЭ с электродами на основе графена – вопрос недалекого будущего. Здесь, наряду с развитием технологии получения высококачественных материалов на основе графена, следует обратить внимание на подходы, включающие функционализацию графена с целью изменения его характеристик, а также разработку гибридных материалов, в состав которых входят, кроме графена, также другие наноуглеродные структуры (например, нанотрубки).

Хотя основное направление применения графена в СЭ связано с разработкой материалов для электродов, другие узлы СЭ также могут быть модифицированы в результате введения графена. Так, введение графена в активную среду, поглощающую солнечное излучение с образованием свободных электронов или экситонов, повышает

механическую цельность активной среды и облегчает транспорт электронов из активной среды на анод. Эффект от введения графена в активную среду СЭ иллюстрируется представленными в *табл. 2* результатами сравнения параметров ячейки, активная среда которой содержит или не содержит присадку графена. Отметим, что использование графена в этом качестве требует особого подхода к приготовлению активной среды, которая в этом случае приобретает весьма сложную многокомпонентную структуру. Данное направление развития СЭ пока не получило своего коммерческого воплощения, однако постоянное появление новых публикаций на эту тему свидетельствует о значительном интересе к проблеме со стороны исследовательских групп. ■

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-08-00404а).  
Один из авторов (Елецкий А.В.) благодарит Минобрнауки РФ, чья поддержка в рамках государственной программы «Организация проведения научных исследований» (шифр 1001140) способствовала появлению данной публикации.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sun Y.Q., Wu Q., Shi G.Q. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1113.
- Wang X., Zhi L.J., Mullen K. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 323.
- Hong W.J., Xu Y.X., Lu G.W., Li C., Shi G.Q. // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 1555.
- Yin Z.Y., Wu S.X., Zhou X.Z., et al. // *Small.* 2010. V. 6. P. 307.
- Song J.L., Yin Z.Y., Yang Z.J., et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. Art# 10832.
- Xiang Q.J., Yu J.G., Jaroniec M. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 782.
- An X.Q., Yu J.C. // *RSC Adv.* 2011. V. 1. P. 1426.
- Yeh T.F., Syu J.M., Cheng C., et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 2255.
- Izumi Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 171.
- Tu W.G., Zhou Y., Liu Q., et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1215.
- Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б. // *УФН.* 2013. Т. 183. С. 113.
- Liu Z.F., Liu Q., Huang Y., et al. // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3924.
- Jiang H., Lee P.S., Li C. // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 41.
- Dai L., Chang D.W., Baek J.-B., Lu W. // *Small.* 2012. V. 8. P. 1130.

15. Zhang J., Zhao X.S. // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. P. 818.
16. Zhao G., Wén T., Chen C., Wang X. // *RSC Adv*. 2012. V. 2. P. 9286.
17. Edwards R.S., Coleman K.S. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 38.
18. Ghosh A., Lee Y.H. // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. P. 480.
19. Huang Y., Liang J., Chen Y. // *Small*. 2012. V. 8. P. 1805.
20. Huang X., Zeng Z., Fan Z., Liu J., Zhang H. // *Adv. Mater*. 2012. V. 24. P. 5979.
21. Kuila T., Mishra A.K., Khanra P., et al. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 52.
22. Luo B., Liu S., Zhi L. // *Small*. 2012. V. 8. P. 630.
23. Pumera M. // *Energy Environ. Sci*. 2011. V. 4. P. 668.
24. Sun Y., Shi G. // *J. Polymer Sci. Pt. B: Polymer Physics*. 2013. V. 51. P. 231.
25. Sun Y., Wu Q., Shi G. // *Energy Environ. Sci*. 2011. V. 4. P. 1113.
26. Vilatela J.J., Eder D. // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. P. 456.
27. Wan X., Huang Y., Chen Y. // *Acc. Chem. Res*. 2012. V. 45. P. 598.
28. Xu P.T., Yang J.X., Wang K.S., et al. // *Chin. Sci. Bull*. 2012. V. 57. P. 2948.
29. Zhai Y., Dou Y., Fulvio P. F., et al. // *Adv. Mater*. 2011. V. 23. P. 4828.
30. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. // *УФН*. 2011. Т. 181. С. 233.
31. Iwan A., Chuchmała A. // *Prog. Polym. Sci*. 2012. V. 37. P. 1805.
32. Wu J., Becerril H.A., Bao Z., Liu Z., Chen Y., Peumans P. // *Applied Physics Lett*. 2008. V. 92. Art# 263302.
33. Eda G., Lin Y.-Y., Miller S., et al. // *Appl. Phys. Lett*. 2008. V. 92. Art# 233305.
34. De Arco L.G., Zhang Y., Schlenker C.W., et al. // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 2865.
35. Wang Y., Tong S.W., Xu X.F., Ozyilmaz B., Loh K.P. // *Adv. Mater*. 2011. V. 23. P. 1514.
36. Hsu C.L., Lin C. T., Huang J.H., et al. // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 5031.
37. Liu Q., Liu Z., Zhang X. // *Applied Physics Lett*. 2008. V. 92. Art# 223303.
38. Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., et al. // *Science*. 2011. V. 334. P. 629.
39. Lee Y.-Y., Tu K.-H., Yu C.-C., et al. // *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 6564.
40. Park H., Brown P.R., Bulovi V., Kong J. // *Nano Lett*. 2011. V. 12. P. 133.
41. Choe M., Lee B. H., Jo G., et al. // *Org. Electron*. 2010. V. 11. P. 1864.
42. Wang Y., Tong S. W., Xu X.F., et al. // *Adv. Mater*. 2011. V. 23. P. 1514.
43. Kim J., Tung V.C., Huang J. // *Adv. Energy Mater*. 2011. V. 1. P. 1052.
44. Tu K.-H., Li S.-S., Li W.-C. // *Energy Environ. Sci*. 2011. V. 4. P. 3521.
45. Xu Y., Long G., Huang L., et al. // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 3308.
46. Wang X., Zhi L.J., Mullen K. // *Nano Lett*. 2008. V. 8. P. 323.
47. Zhang D. W., Li X. D., Li H.B., et al. // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 5382.
48. Kavan L., Yum J.-H., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. // *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 9171.
49. Kavan L., Yum J.-H., Grätzel M. // *Nano Lett*. 2011. V. 11. P. 5501.
50. Li S. S., Luo Y.H., Lv W., et al. // *Adv. Energy Mater*. 2011. V. 1. P. 486.