

20. *Matveev V.A., Basarab M.A., Kreysberg V.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A.* Obespechenie vakuuma v priborakh s vnutrennimi kleevymi soedineniyami [The security vacuum in devices with internal adhesive joints], *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University], 2014, No. 4, pp. 113-122.

Статью рекомендовал к опубликованию д. т. н., профессор С.В. Оболенский.

**Федичкин Игорь Леонидович** – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: if@spectromass.ru; 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26; тел.: 9142388 (прямой); инженер.

**Попов Евгений Олегович** – e-mail: e.popov@mail.ioffe.ru; тел.: 89217436648; с.н.с.; к.ф.-м.н.; доцент.

**Тюкальцев Роман Валентинович** – e-mail: romanvt81@mail.ru; тел.: 89052887264; инженер.

**Романов Павел Александрович** – e-mail: pashtinho@mail.ru; тел.: 89213077407; аспирант.

**Филиппов Сергей Владимирович** – e-mail: f\_s\_v@mail.ru, filippov@kafedrapik.ru; тел.: 89312442047; аспирант.

**Колосько Анатолий Григорьевич** – e-mail: agkolosko@mail.ru; тел.: 89217861803; научный сотрудник; к.ф.-м.н.

**Fedichkin Igor Leonidovich** – A.F. Ioffe Physical Technical Institute; e-mail: if@spectromass.ru; 26, Politekhnikeskaya, St Petersburg, 194021, Russia; phone: 9142388; engineer.

**Popov Eugeni Olegovich** – e-mail: e.popov@mail.ioffe.ru; phone: +79217436648; senior researcher; cand. of phis.-math. sc.; associate professor.

**Tukaltsev Roman Valentinovich** – e-mail: romanvt81@mail.ru; phone: +79052887264; engineer.

**Romanov Pavel Aleksandrovich** – e-mail: pashtinho@mail.ru; phone: +79213077407; postgraduate student.

**Filippov Sergei Vladimirovich** – e-mail: f\_s\_v@mail.ru, filippov@kafedrapik.ru; phone: +79312442047; postgraduate student.

**Kolosko Anatoly Grigor'evich** – e-mail: agkolosko@mail.ru; phone: +79217861803; researcher; cand. of phis.-math. sc.

УДК 621.383

**С.П. Малюков, А.В. Саенко**

### **УПРАВЛЕНИЕ ТОЛЩИНОЙ И ПОРИСТОСТЬЮ ПЛЕНКИ ТiO<sub>2</sub> В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ\***

*Представлено исследование возможности управления толщиной и пористостью пленки TiO<sub>2</sub> в процессе её обработки (спекания) импульсным Nd:YAG-лазером с длиной волны 1064 нм для применения в сенсублизированных красителем и перовскитовых солнечных элементах с целью улучшения их фотоэлектрических характеристик. Выбор инфракрасного лазерного излучения обуславливает эффективность процесса лазерного спекания пленки TiO<sub>2</sub> по всей толщине. Структура пленки TiO<sub>2</sub> после лазерного спекания излучением с энергией в импульсе 100–300 мДж сохраняется нанопористой, что необходимо для эффективного преобразования солнечного излучения в электричество. Показано, что увеличение энергии в импульсе приводит к уменьшению толщины от 10,18 мкм до 6,92 мкм и пористости от 0,45 до 0,20, а также изменению формы и размера наночастиц TiO<sub>2</sub> в пленке. Получено, что при*

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол\_а.

*энергии в импульсе лазерного спекания 150–200 мДж достигаются оптимальные величины пористости 0,25–0,3 и толщины 7,5–8 мкм пленки TiO<sub>2</sub>, которые теоретически способны привести к повышению коэффициента полезного действия солнечного элемента. Лазерное спекание для данных солнечных элементов способствует созданию электрического контакта между наночастицами TiO<sub>2</sub>, а также повышению коэффициента диффузии электронов, снижению рекомбинационных потерь в пленке TiO<sub>2</sub> и улучшению эффективности собирания зарядов. К тому же метод лазерного спекания имеет большой потенциал для использования в технологии производства высокоэффективных солнечных элементов.*

*Нанопористая пленка TiO<sub>2</sub>; лазерная обработка; солнечный элемент.*

**S.P. Malyukov, A.V. Sayenko**

### **CONTROL THICKNESS AND POROSITY OF THE TiO<sub>2</sub> FILM DURING THE LASER PROCESSING**

*Presented research capabilities control thickness and porosity of TiO<sub>2</sub> film during its processing (sintering) pulsed Nd:YAG-laser with a wavelength of 1064 nm for use in the dye-sensitized and perovskite solar cells to improve their photovoltaic characteristics. The choice of infrared laser radiation causes the efficiency of the laser sintering over the entire thickness. Structure of TiO<sub>2</sub> film after laser radiation sintering with a pulse energy of 100–300 mJ nanoporous persists it is necessary for the efficient conversion of solar radiation into electricity. It is shown that increasing the pulse energy reduces the thickness of 6,92 μm to 10,18 μm and a porosity of 0,45 to 0,20, and changing the shape and the size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the film. It was found that when the pulse energy of the laser sintering 150–200 mJ achieved optimal values porosity of 0,25–0,3 and thickness of 7,5–8 μm TiO<sub>2</sub> film, which theoretically could lead to an increase solar conversion efficiency solar cells. Laser sintering for these solar cells leads to create an electrical contact between the TiO<sub>2</sub> nanoparticles, as well as to enhance the electron diffusion coefficient, reduce recombination losses in the TiO<sub>2</sub> film and improve charge collection efficiency. Besides laser sintering method it has great potential for use in the production technology of high-efficiency solar cells.*

*Nanoporous TiO<sub>2</sub> film; laser processing; solar cell.*

**Введение.** Растущая потребность в электроэнергии и представления о глобальном потеплении привели к повышению интереса к возобновляемым источникам энергии. Традиционные солнечные элементы преимущественно на основе кремния слишком дороги для использования в повседневной жизни, поэтому интенсивно исследуются более дешевые альтернативные конструкции и технологии. Сенсibilизированные красителями солнечные элементы (DSSC) и перовскитовые солнечные элементы (PSC), в структуру которых входит нанопористая пленка диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) в настоящее время представляют важный класс фотоэлектрических устройств [1–6]. Исследования в области материаловедения и технологии позволили достичь коэффициента полезного действия (КПД) этих недорогих устройств до 11–12 % для DSSC и 19–20 % для PSC [2, 3, 6]. Однако максимальные значения КПД для солнечных элементов на основе наночастиц TiO<sub>2</sub> все еще не достигнуты.

Морфология нанопористой пленки TiO<sub>2</sub> (фотоэлектрод) существенно влияет на фотоэлектрические характеристики солнечных элементов, поскольку она служит источником большой удельной площади поверхности для адсорбции на ней поглощающих солнечное излучение материалов (молекул красителя, металлоорганического перовскита), а также средой для переноса генерированных электронов. Нанопористая пленка TiO<sub>2</sub> изготавливается путем нанесения пасты, содержащей наночастицы TiO<sub>2</sub>, на проводящие стеклянные подложки ракелем («Doctor blade» метод) или трафаретной печатью с последующим спеканием при температурах 450–500 °С в муфельной печи [2–4]. Процесс спекания способствует удалению органических добавок из пасты, а также формированию электрически связанной нанопористой структуры TiO<sub>2</sub>. Генерация электронов в солнечном элементе определяется количеством адсорбированных молекул красителя на поверхности пленки

$\text{TiO}_2$ , общая площадь которой зависит от её пористости. В работах [7–12] показано, что КПД солнечного элемента можно увеличить за счет оптимизации величины пористости. Увеличение КПД связано с зависимостью между коэффициентом диффузии электронов в  $\text{TiO}_2$  и пористостью, которая показывает, что с уменьшением пористости  $\text{TiO}_2$  коэффициент диффузии электронов возрастает, а соответственно возрастает и плотность генерируемого тока и КПД солнечного элемента. Из работ [8, 9] известно, что пористость может варьироваться от 0,5 до 0,7 вследствие изменения количества связующего вещества в пасте  $\text{TiO}_2$ , однако практически отсутствуют работы, в которых формируются пленки  $\text{TiO}_2$  с пористостью меньше 0,5.

Существует несколько работ посвященных лазерному спеканию пленки  $\text{TiO}_2$  для модификации нанопористой структуры пленки  $\text{TiO}_2$  и её применения в DSSC [13–15]. В данных работах показана возможность использования лазерного спекания с помощью импульсных твердотельных Nd:YAG- и Nd:YVO<sub>4</sub>-лазеров, работающих на длине волны 355 нм. Однако высокое поглощение пленкой  $\text{TiO}_2$  излучения с данной длины волны 355 нм (коэффициент поглощения  $35000 \text{ см}^{-1}$  [14]) позволяет эффективно обрабатывать слой  $\text{TiO}_2$  толщиной порядка 200-300 нм, что существенно меньше обычно используемой в солнечном элементе толщины пленки  $\text{TiO}_2$ , которая может составлять до 10 мкм.

**Постановка задачи.** Целью данной работы являлось исследование возможности управления толщиной и пористостью пленки  $\text{TiO}_2$  за счет её обработки (спекания) импульсным Nd:YAG-лазером с длиной волны 1064 нм. Преимуществом использования лазерного излучения с данной длиной волны является то, что ближнее инфракрасное излучение (ИК) имеет большую оптическую глубину проникновения в пленку  $\text{TiO}_2$ , приводя к более однородному и «мягкому» эффекту спекания пленки по всей толщине. Это связано с физическими особенностями поглощения инфракрасной области спектра пленкой  $\text{TiO}_2$ . Здесь основной механизм поглощения ИК излучения связан с энергетическими уровнями внутри запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ , образованными кислородными вакансиями, и является относительно слабым по сравнению с межзонным поглощением фотонов ультрафиолетового излучения [15–17].

**Описание метода.** Нанопористая пленка  $\text{TiO}_2$  площадью  $0,25 \text{ см}^2$  изготавливались на стеклянных подложках марки TCO22-15 с прозрачной проводящей пленкой FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) путем нанесения ракельным ножом [2, 16] специальной пасты Ti-Nanoxide D. После нанесения пасты первичные пленки  $\text{TiO}_2$  сушились в термощкафу при  $120\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10-15 мин. [16, 17] и затем спекались лазерным излучением с длиной волны 1064 нм, как показано на рис. 1.

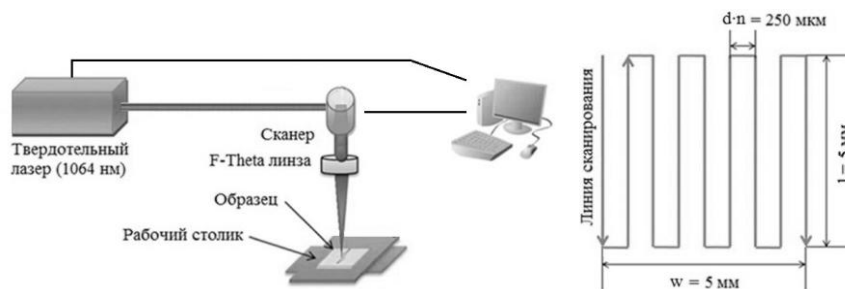


Рис. 1. Лазерная обработка (спекание) пленки  $\text{TiO}_2$

В качестве источника ближнего ИК лазерного излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер с длиной волны 1064 нм (длительность импульса 84 нс, частота следования импульсов 10 кГц, максимальная энергия в импульсе 110 мДж) универсальной лазерной установки ЛМО 100-512/1064 с компьютерным управлением (рис. 1), где пленка  $\text{TiO}_2$  помещалась на трехкоординатном рабочем столике.

Энергия в импульсе лазерного излучения устанавливалась на уровне 100–300 мДж [16–17]. Лазерный луч отклонялся с помощью сканера Scanlab и фокусировался 100 мм F-Theta линзой. Скорость сканирования в фокальной плоскости составляла 10 мм/с. Площадь воздействия лазерного луча на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  имела квадратное сечение со стороной 500 мкм. Процесс сканирования пленки  $\text{TiO}_2$  лазерным излучением основан на возвратно-поступательном движении с повторяющейся длиной 5 мм и строчным интервалом 250 мкм (50 % перекрытие лазерных пятен). Таким образом, для сканирования области размером  $0,5 \times 0,5 \text{ см}^2$  потребовалось 11 сек., согласно приведенному выражению:

$$t = \frac{\left(\frac{w}{d \cdot n} + 1\right) \cdot l + w}{V}, \quad (1)$$

где  $t$  – время сканирования,  $l$  – длина пленки,  $w$  – ширина пленки,  $d$  – диаметр лазерного пятна,  $n$  – перекрытие лазерных пятен,  $V$  – скорость сканирования.

**Решение.** Исследование толщины и морфологии поверхности полученных пленок  $\text{TiO}_2$  проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Nova Nanolab 600. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения толщины и поверхности пленок  $\text{TiO}_2$  после лазерного спекания на универсальной лазерной установке LIMO 100-512/1064 при различной энергии в импульсе лазерного излучения.

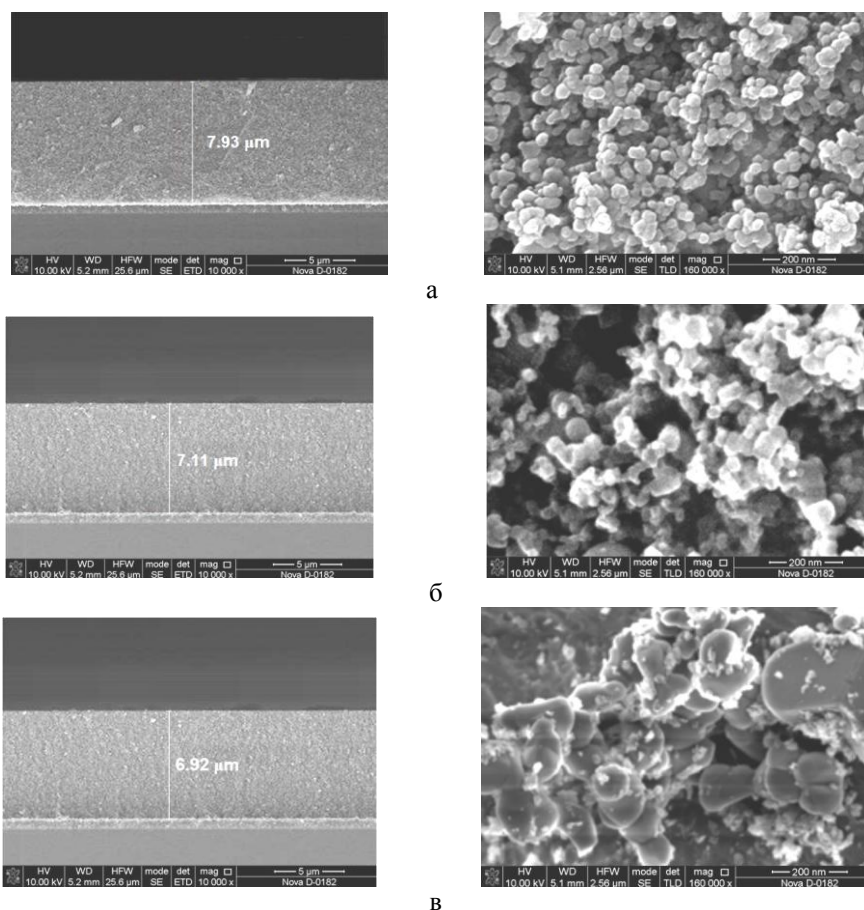


Рис. 2. РЭМ-изображения толщины и поверхности пленок  $\text{TiO}_2$  после лазерного спекания: а – 150 мДж; б – 250 мДж; в – 300 мДж

В результате исследования РЭМ-изображений, установлено, что структура пленки  $\text{TiO}_2$  сохраняется нанопористой после лазерного спекания излучением с энергией в импульсе 100–300 мДж, при этом увеличение энергии в импульсе приводит к изменению формы и размера наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Так при энергии в импульсе лазерного спекания 100–200 мДж диаметр наночастиц в пленке  $\text{TiO}_2$  составляет порядка 20–30 нм (рис. 2,а), что соответствует первоначальному размеру наночастиц  $\text{TiO}_2$  в используемой пасте Ti-Nanoxide D и является оптимальным значением для организации большой удельной площади поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ . Дальнейшее увеличение энергии в импульсе приводит к увеличению размера частиц  $\text{TiO}_2$  и частицы становятся более неправильной формы в результате их коалесценции (рис. 2,б,в). Первичные сферические частицы объединяются друг с другом с образованием конгломератов частиц. Так при энергии в импульсе 200–250 мДж диаметр частиц  $\text{TiO}_2$  составляет 50–80 нм, а при облучении энергией в импульсе 300 мДж становится более 100 нм и отдельные мелкие частицы уже практически не различимы из-за коалесценции. Также установлено, что при воздействии лазерного излучения с энергией в импульсе ниже 200 мДж не наблюдалось повреждения или существенного изменения цвета пленок  $\text{TiO}_2$ . При увеличении энергии в импульсе от 200 мДж и выше пленки  $\text{TiO}_2$  растрескивались и приобретали желтый окрас, что связано с наличием оптических дефектов и напряжений в их структуре.

Из рис. 2 видно, что при увеличении энергии в импульсе лазерного спекания пленок  $\text{TiO}_2$  происходит к их уплотнению (усадке) и уменьшению толщины. Это происходит вследствие перехода в газообразное состояние органических веществ, находящихся внутри первичной структуры пленки  $\text{TiO}_2$ , и уменьшения её пористости. Таким образом, средняя толщина пленок  $\text{TiO}_2$  после лазерного спекания излучением с энергией в импульсе 100–300 мДж изменялась от 10,18 мкм до 6,92 мкм (рис. 3).

Представленные на рис. 3 экспериментальные данные аппроксимировались следующей экспоненциальной зависимостью:

$$y = 6,97 + 30,94 \cdot \exp(-0,022 \cdot x), \quad (2)$$

где  $x$  – энергия в импульсе (мДж),  $y$  – толщина пленки  $\text{TiO}_2$  (мкм).

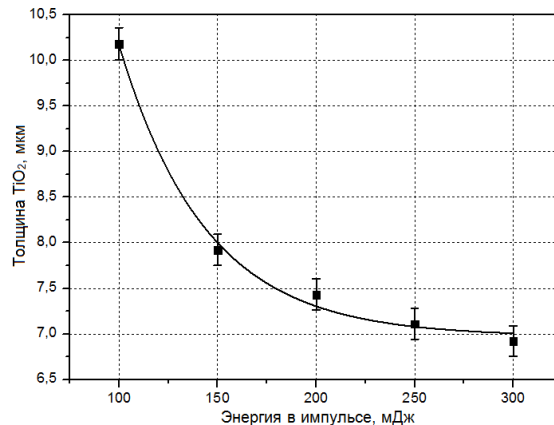


Рис. 3. Зависимость толщины пленки  $\text{TiO}_2$  от энергии в импульсе лазерного излучения

Пористость ( $\rho$ ) пленок  $\text{TiO}_2$  измерялась гравиметрическим методом, т.е. путем взвешивания стеклянной подложки без пленки и с пленкой  $\text{TiO}_2$  с помощью лабораторных весов, имеющих точность взвешивания до 6 знака, и рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \left[ 1 - \frac{m}{\rho_{\text{TiO}_2} V} \right], \quad (3)$$

где  $\rho_{\text{TiO}_2}$  – плотность  $\text{TiO}_2$  (анатаз) равная  $3,89 \text{ г/см}^3$ ,  $m$  – масса пористой пленки  $\text{TiO}_2$ , определенная по взвешиванию и  $V$  – объем пористой пленки  $\text{TiO}_2$ .

Представленные на рис. 4 экспериментальные данные аппроксимировались следующей зависимостью:

$$y = 0,19 + 1,38 \cdot \exp(-0,016 \cdot x), \quad (4)$$

где  $x$  – энергия в импульсе (мДж),  $y$  – пористость.

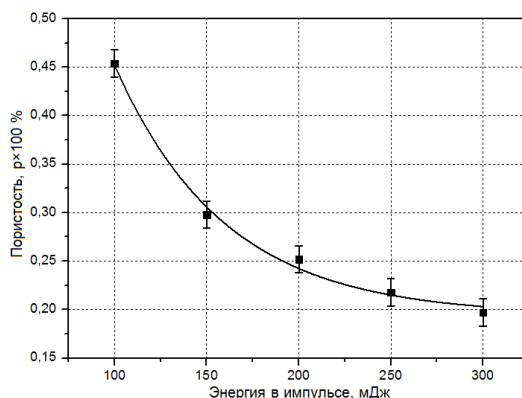


Рис. 4. Зависимость пористости пленки  $\text{TiO}_2$  от энергии в импульсе лазерного излучения

Таким образом, пористость полученных пленок  $\text{TiO}_2$  после лазерного спекания при энергии в импульсе 100–300 мДж составляла 0,454–0,198, что существенно ниже пористости 0,5–0,7 для пленки  $\text{TiO}_2$ , спеченной традиционным методом в муфельной печи при 450–500 °С [18–19].

**Вывод.** В результате проведенных исследований показано, что структура пленки  $\text{TiO}_2$  сохраняется нанопористой после лазерного спекания излучением с энергией в импульсе 100–300 мДж, при этом увеличение энергии в импульсе приводит к изменению толщины, пористости, формы и размера наночастиц  $\text{TiO}_2$  в пленке. Получено, что при энергии в импульсе лазерного спекания 150–200 мДж пористость пленки  $\text{TiO}_2$  составляет 0,25–0,3 при толщине 7,5–8 мкм, которые согласно моделированию в работе [20] являются оптимальными величинами и могут способствовать повышению КПД солнечных элементов за счет увеличения коэффициента диффузии электронов в пленке  $\text{TiO}_2$  при достаточном количестве адсорбированного на поверхности  $\text{TiO}_2$  поглощающего солнечное излучение материала (молекулы красителя).

Лазерная обработка при энергии в импульсе 150–200 мДж позволяет эффективно спекать наночастицы пленки  $\text{TiO}_2$ , что оптимизирует её нанопористую структуру и не повреждает FTO / стеклянную подложку, а также способствует улучшению электрического контакта между наночастицами  $\text{TiO}_2$  за счет, предположительно, частичного фазового перехода анатаза в рутил (происходит при температурах свыше 500–550 °С) и образования дополнительных путей для переноса электронов в пленке  $\text{TiO}_2$  вследствие уменьшения её толщины. Повышение температуры в пленке  $\text{TiO}_2$  приводит к очистке поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  за счет удаления нежелательных адсорбентов и оборванных связей в кристаллах  $\text{TiO}_2$ , которые способствуют рекомбинационным потерям в солнечном элементе. Таким образом, лазерное спекание потенциально может приводить к улучшению характеристик солнечных элементов, в частности DSSC и PSC.

Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Лазерные технологии», Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета (г. Таганрог).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *O'Regan B., Gratzel M.* A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // *Nature (London)*. – 1991. – Vol. 335. – P. 737-741.
2. *Hagfeldt A., Boschloo G., Licheng Sun, Lars Kloo, Pettersson H.* Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 6595-6663.
3. *Di Wei.* Review Dye Sensitized Solar Cells // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. – Vol. 11. – P. 1103-1107.
4. *Hagfeldt A., Gratzel M.* Molecular Photovoltaics // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – Vol. 33. – P. 269-277.
5. *Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 6050-6051.
6. *Gratzel M.* The light and shade of perovskite solar cells // *Nature Materials*. – 2014. – Vol. 13. – P. 838-842.
7. *Малюков С.П., Саенко А.В.* Разработка модели сенсibilизированного красителем солнечного элемента // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2014. – № 1 (150). – С. 120-126.
8. *Benkstein K.D., Kopidakis N., J. van de Lagemaat, Frank A.J.* Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 7759-7767.
9. *Linyun Liang, Songyuan Dai, Linhua Hu, Fantai Kong, Weiwei Xu, Kongjia Wang.* Porosity Effects on Electron Transport in TiO<sub>2</sub> Films and Its Application to Dye-Sensitized Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 12404-12409.
10. *Park N.-G., J. van de Lagemaat, Frank A.J.* Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104. – P. 8989-8994.
11. *Ashi Ofir, Snir Dor, Larisa Grinis, Arie Zaban, Thomas Dittrich, Juan Bisquert.* Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO<sub>2</sub> layers // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 128. – P. 5-17.
12. *Dittrich Th., Ofir A., Tirosh S., Grinis L., Zaban A.* Influence of the porosity on diffusion and lifetime in porous TiO<sub>2</sub> layers // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – P. 111-123.
13. *Mincuzzi G., Vesce L., Reale A., A. Di Carlo, Brown T.M.* Efficient sintering of nanocrystalline titanium dioxide films for dye solar cells via raster scanning laser // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 95. – P. 308-317.
14. *Kim H., Auyeung R.C.Y., Ollinger M., Kushto G.P., Kafafi Z.H., Pique A.* Laser-sintered mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells // *Appl. Phys. A*. – 2006. – Vol. 83. – P. 73-76.
15. *Mincuzzi G., Schulz-Ruhtenberg M., Vesce L., et al.* Laser processing of TiO<sub>2</sub> films for dye solar cells: a thermal, sintering, throughput and embodied energy investigation // *Progress in photovoltaics: research and applications*. – 2014. – Vol. 22. – P. 308-317.
16. *Junghwan Yoon, Minhea Jin, Myeongkyu Lee.* Laser-Induced Control of TiO<sub>2</sub> Porosity for Enhanced Photovoltaic Behavior // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 3974-3978.
17. *Malyukov S.P., Sayenko A.V.* Laser sintering of a porous TiO<sub>2</sub> film in dye-sensitized solar cells. *Journal of Russian Laser Research*. – 2013. – Vol. 34. – P. 531-537.
18. *Пугачевский М.А.* Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO<sub>2</sub> при термическом отжиге // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т. 38. – Вып. 7. – С. 56-63.
19. *Парфенов В.А.* *Лазерная микрообработка материалов: учеб. пособие*. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 59 с.
20. *Malyukov S.P., Kulikova I.V., Sayenko A.V., Klunnikova Yu.V.* Optimization of the structure nanoporous TiO<sub>2</sub> film structure in a dye-sensitized solar cell. *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – Vol. 541. – P. 12060-12065.

## REFERENCES

1. *O'Regan B., Gratzel M.* A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature (London)*, 1991, Vol. 335, pp. 737-741.
2. *Hagfeldt A., Boschloo G., Licheng Sun, Lars Kloo, Pettersson H.* Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 2010, Vol. 110, pp. 6595-6663.

3. Di Wei. Review Dye Sensitized Solar Cells, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, Vol. 11, pp. 1103-1107.
4. Hagfeldt A., Gratzel M. Molecular Photovoltaics, *Acc. Chem. Res.*, 2000, Vol. 33, pp. 269-277.
5. Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, Vol. 131, pp. 6050-6051.
6. Gratzel M. The light and shade of perovskite solar cells, *Nature Materials*, 2014, Vol. 13, pp. 838-842.
7. Malyukov S.P., Saenko A.V. Razrabotka modeli sensibilizirovannogo krasitelem solnechnogo elementa [Development model of dye-sensitized solar cells], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2014, No. 1 (150), pp. 120-126.
8. Benkstein K.D., Kopidakis N., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 2003, Vol. 107, pp. 7759-7767.
9. Linyun Liang, Songyuan Dai, Linhua Hu, Fantai Kong, Weiwei Xu, Kongjia Wang. Porosity Effects on Electron Transport in TiO<sub>2</sub> Films and Its Application to Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, Vol. 110, pp. 12404-12409.
10. Park N.-G., J. van de Lagemaat, Frank A.J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 8989-8994.
11. Ashi Ofir, Snir Dor, Larisa Grinis, Arie Zaban, Thomas Dittrich, Juan Bisquert. Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO<sub>2</sub> layers, *The Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 128, pp. 5-17.
12. Dittrich Th., Ofir A., Tirosh S., Grinis L., Zabana A. Influence of the porosity on diffusion and lifetime in porous TiO<sub>2</sub> layers, *Applied Physics Letters*, 2006, Vol. 88, pp. 111-123.
13. Mincuzzi G., Vesce L., Reale A., A. Di Carlo, Brown T.M. Efficient sintering of nanocrystalline titanium dioxide films for dye solar cells via raster scanning laser, *Applied Physics Letters*, 2009, Vol. 95, pp. 308-317.
14. Kim H., Auyeung R.C.Y., Ollinger M., Kushito G.P., Kafafi Z.H., Pique A. Laser-sintered mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. A*, 2006, Vol. 83, pp. 73-76.
15. Mincuzzi G., Schulz-Ruhtenberg M., Vesce L., et al. Laser processing of TiO<sub>2</sub> films for dye solar cells: a thermal, sintering, throughput and embodied energy investigation, *Progress in photovoltaics: research and applications*, 2014, Vol. 22, pp. 308-317.
16. Junghwan Yoon, Minhea Jin, Myeongkyu Lee. Laser-Induced Control of TiO<sub>2</sub> Porosity for Enhanced Photovoltaic Behavior, *Advanced Materials*, 2011, Vol. 23, pp. 3974-3978.
17. Malyukov S.P., Sayenko A.V. Laser sintering of a porous TiO<sub>2</sub> film in dye-sensitized solar cells, *Journal of Russian Laser Research*, 2013, Vol. 34, pp. 531-537.
18. Pugachevskiy M.A. Morfologicheskie i fazovye izmeneniya ablirovannykh chastits TiO<sub>2</sub> pri termicheskom otzhige [Morphological and phase changes absorbency particles of TiO<sub>2</sub> under thermal annealing], *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2012, Vol. 38, Issue 7, pp. 56-63.
19. Parfenov V.A. Lazernaya mikroobrabotka materialov: ucheb. Posobie [Laser micromachining: a training manual]. St. Petersburg: Izd-vo SPbGETU «LETI», 2011, 59 p.
20. Malyukov S.P., Kulikova I.V., Sayenko A.V., Klunnikova Yu.V. Optimization of the structure nanoporous TiO<sub>2</sub> film structure in a dye-sensitized solar cell, *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, Vol. 541, pp. 12060-12065.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.И. Жорник.

**Малюков Сергей Павлович** – Южный федеральный университет; e-mail: spmalyukov@sfned.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корпус «Е»; тел.: 88634371603; кафедра конструирования электронных средств; д.т.н.; профессор; член-корреспондент РАН.

**Саенко Александр Викторович** – e-mail: avsaenko@sfned.ru; кафедра конструирования электронных средств; к.т.н.; ассистент.

**Malyukov Sergey Pavlovich** – Southern Federal University; e-mail: spmalyukov@sfned.ru; 2, Shevchenko street, building “E”, Taganrog, 347900, Russia; phone: +78634371603; the department of electronic apparatuses design; dr. of eng. sc.; professor; corresponding member RANS.

**Sayenko Aleksandr Viktorovich** – e-mail: avsaenko@sfned.ru; the department of electronic apparatuses design; cand. of eng. sc.; assistant.