

РАСШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} – АКЦЕПТОРНОГО КОМПОНЕНТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Чернявский, канд. физ.-мат. наук, И.В. Станишевский, канд. физ.-мат. наук, С.М. Арабей, докт. физ.-мат. наук, доцент (БГАТУ)

Аннотация

Показано, что фуллерен C_{60} может быть использован как компонент гетероперехода органического солнечного фотоэлемента с расширенным диапазоном поглощения интенсивного солнечного облучения, т.е. с расширенной областью спектральной чувствительности акцепторного компонента. Вывод сделан на основании исследований методом пикосекундной кинетической лазерной спектроскопии наведенного синглет-синглетного (в видимой области спектра) и триплет-триплетного (в ближней ИК области спектра) поглощения фуллерена C_{60} в толуольном растворе, а также в нанопористой силикатной гель-матрице.

It is shown that Fullerene C_{60} is used as a heterojunction component of an organic photo-voltaic cell with extending solar energy absorption range, i.e. as an acceptor possessing an extended spectral sensitivity. The conclusion has been made on the basis of the investigation of induced singlet-singlet (in visible spectral range) and triplet-triplet (near IR spectral range) absorption of fullerene C_{60} in toluene and nanoporous silica gel matrices measured by picosecond spectroscopy methods.

Введение

Среди известных источников энергии на Земле особое место занимает Солнце. Это обусловлено рядом причин, среди которых, пожалуй, наибольшее значение имеет факт неиссякаемости его энергии, падающей на поверхность нашей планеты. Ограниченность запасов ископаемых видов топлива, усиливающая проблемы базирующейся на них современной энергетики, стимулирует, особенно в последнее время, поиск и разработку новых способов получения энергии. Именно поэтому во многих странах мира большое внимание уделяется развитию методов использования солнечной радиации, среди которых можно выделить термодинамический (тепловой), химический и фотоэлектрический [1, 2].

Метод преобразования солнечной энергии, использующий фотовольтаический эффект, метод непосредственного прямого преобразования световых квантов солнечной энергии в электрическую энергию солнечными фотоэлементами (СФЭ), имеет одно неоспоримое преимущество: широкий выбор элементной базы на основе неорганических и органических компонент. В настоящее время наиболее разработанными и уже применяемыми в практике являются полупроводниковые СФЭ. К примеру, СФЭ на основе неорганических материалов, у которых гетеропереходы образованы полупроводниковыми структурами группы $A^{III}B^V$ (арсенид галлия, арсенид алюминия и др.), в

лабораторных условиях достигают КПД более 30% [3]. Вместе с тем, развитие фотоэлектрического метода на базе неорганических СФЭ сталкивается с серьезными трудностями и имеет ряд сдерживающих факторов, обусловленных использованием дорогостоящих материалов, высокотоксичностью и большой энергоемкостью их изготовления. В последние два десятилетия ведутся активные исследования возможности создания эффективных СФЭ на основе органических и гибридных (органо-неорганических) полупроводниковых материалов, себестоимость которых может быть существенно ниже себестоимости чисто неорганических СФЭ за счет более дешевых материалов и низких энергозатрат при изготовлении [4]. Особое внимание к СФЭ такого типа связано с возможностью создания механически гибких СФЭ на соответствующих подложках, т.е., так называемых, СФЭ «рулонного типа».

Потенциальным источником свободных зарядов в органических СФЭ являются экситоны – связанные состояния электронов и дырок, возникающие при поглощении кванта света. Далее, за счет диссоциации экситонов на границе двух органических полупроводников (на гетеропереходе), выполняющих функции донора и акцептора, происходит эффективная генерация зарядов. В качестве акцептора, обеспечивающего эффективное движение электронов до катода СФЭ, часто используют один из видов углеродных каркасных структур – фуллерены C_{60} , C_{70} и их производ-

водные. Это связано с тем, что фуллерены обладают высокой акцепторной способностью, поскольку имеют большую величину энергии сродства к электрону (2,63 эВ) [5], т.е. присоединение электронов фуллеренами энергетически выгодно. Так, в работе [6] показано, что добавка фуллерена C_{60} в сопряженный полимер поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] на несколько порядков увеличивает КПД СФЭ. Существенно увеличить КПД удалось с появлением высокорастворимого метанофуллерена C_{60} [7] и полимер-фуллереновых композитов. Для СФЭ с планарным гетеропереходом на основе производного фталоцианина (донор) и фуллерена C_{60} (акцептор) КПД достигает 3,6% [8].

Один из возможных путей увеличения КПД органических СФЭ связан с расширением спектральной области поглощения донорно-акцепторных структур до 800 нм. Большинство органических компонент (в том числе фуллерены и их производные), образующих гетеропереход, не поглощают солнечный свет в красной и ИК области. В настоящей работе выполнены детальные исследования спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств фуллерена C_{60} , как потенциального акцептора органического гетероперехода СФЭ, в жидких растворах и твердотельных наноструктурированных силикатных гель-матрицах. Цель настоящей работы – изучение возможных путей расширения спектральной чувствительности СФЭ за счет возникновения оптически наведенного длинноволнового поглощения у фуллерена C_{60} .

Основная часть

Объекты исследования и методика эксперимента

Исследование спектральных и нелинейно-оптических свойств фуллерена C_{60} выполнено в толуоле (концентрация $\sim 10^{-3}$ моль/л), в котором его растворимость одна из самых высоких. Твердотельной матрицей для внедрения фуллерена был силикатный ксерогель, синтезированный низкотемпературным золь-гель методом с использованием коммерческого тетраэтоксисилана (ТЭОС), по методике, подробно описанной в [9, 10]. Твердотельные гель-образцы представляли собой объемные (2 x 4 x 20 мм), окрашенные молекулами фуллерена, нанопористые матрицы, обладающие рядом уникальных физико-химических свойств: прозрачностью в УФ области, высокой механической и термической стойкостью, способностью активироваться органическими многоатомными молекулами.

Спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства фуллерена C_{60} в растворе толуола и твердой силикатной гель-матрице были изучены методами стационарной и кинетической абсорбционной спектроскопии. Стационарные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США).

Поглощение с возбужденных состояний фуллерена C_{60} определялось по изменяющимся во времени спектрам поглощения с применением метода лазерного фотолитолиза. Метод сочетал возбуждение фуллерена C_{60} третьей гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 354$ нм, длительность импульса $\tau_{\text{имп}} = 30$ пс и частота – 1 Гц) и зондирования возбужденного раствора (или матрицы) источником сплошного спектра (400 - 900 нм - континуумом белого света, возбуждаемого в $D_2O:H_2O$ растворе основной гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 1064$ нм)). Пропускание образца регистрировалось ПЗС-матрицей, которая позволяла одновременно фиксировать как опорный, так и исследуемый сигналы в режиме накопления.

В работе представлены результаты исследования нелинейного поглощения полученных образцов. Для обнаружения такого поглощения были выполнены эксперименты с использованием методики z-скана, основанной на движении облучаемого образца по оси z вдоль сфокусированного лазерного пучка, и определении пропускания фуллеренсодержащего образца при различных плотностях падающей энергии. Эта методика позволяет определить наличие у материала, как нелинейной рефракции, так и нелинейного поглощения. Кювета толщиной 2 мм с раствором фуллерена C_{60} (или ТЭОС гель-матрица такой же толщины) помещалась вблизи фокальной плоскости линзы ($f = 30,5$ см) и подвергалась воздействию импульсов излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) с длительностью 30 пс и энергией 0,33 мкДж. При этом плотность мощности падающего излучения в фокусе линзы варьировалась в пределах $I_0 = 0,25 \div 2,0$ ГВт/см². Измерения с помощью z-скан методики проводились: а) при открытой апертуре ($S = 1$, диафрагма в сечении светового пучка перед регистрирующим устройством отсутствовала), что позволяло полностью исключить влияние нелинейной рефракции; б) с ограниченной апертурой ($S = 0,43$, наличие соответствующей диафрагмы перед регистрирующим устройством).

Результаты и их обсуждение

Молекула фуллерена C_{60} имеет замкнутую сферoidalную структуру, с атомами углерода, расположенными в вершинах пятиугольников или шестиугольников [5]. Важнейшей структурно-энергетической характеристикой любого соединения являются его электронные спектры поглощения и люминесценции. Длинноволновая область спектра поглощения C_{60} , растворенного в толуоле при комнатной температуре, изображена на рис. 1 (кривые 1). Слабоинтенсивные полосы поглощения в области 650–500 нм соответствуют $S_1 \leftarrow S_0$ переходу, а интенсивная полоса с максимумом при 335 нм – $S_2 \leftarrow S_0$ переходу. Как видно из рис. 1 (кривые 1), при 474 нм присутствует полоса поглощения, типичная для C_{70} , что свидетельствует о наличии незначительного

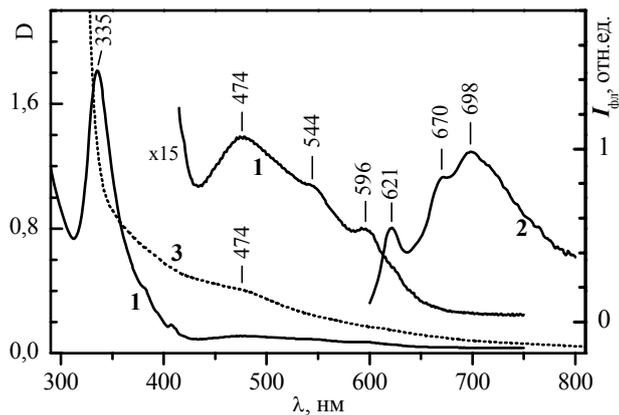


Рис. 1. Спектры поглощения (1,3) и люминесценции (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 335$ нм фуллерена C_{60} в толуоле (1,2) и ТЭОС гель-матрице (3) при 293 К

количества данного фуллерена, как примеси в исследуемом растворе. Спектр флуоресценции фуллерена C_{60} , полученный при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}}=335$ нм, также изображен на рис. 1 (кривая 2). На основании анализа зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения в области $S_1 \leftarrow S_0$ перехода, можно сделать вывод, что $0-0$ -полоса $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции сильно уширена и имеет максимум при 621 нм. При этом чисто электронный $S_1 \leftrightarrow S_0$ -переход расположен при ~ 610 нм (пересечение кривых поглощения и флуоресценции). Видно, что линейное поглощение раствора фуллерена C_{60} ($S_n \leftarrow S_0$ -переходы) ограничено диапазоном от 300 до 650 нм, т.е. его спектр поглощения не перекрывает спектр солнечного излучения, заметно ослабевая в длинноволновой области.

Методом кинетической спектроскопии была определена длительность флуоресцентного свечения фуллерена C_{60} при регистрации в полосе чисто электронного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода при ~ 610 нм: $\tau_{\text{фл}} \approx 16$ нс.

На рис. 2а представлены спектры наведенного синглет-синглетного (кривая 1) и триплет-триплетного (кривая 2) поглощения раствора фуллерена C_{60} в толуоле. Поскольку энергетический S-T-интервал для фуллерена C_{60} составляет величину 9 ккал/моль ($\sim 0,4$ эВ) [11], а квантовый выход в T_1 -состояние близок единице [11-13], то интеркомбинационные переходы будут определять основной механизм заселения T_1 -состояния. В этой ситуации поглощение света может происходить как из возбужденного синглетного ($S_n \leftarrow S_1$ -переходы), так и триплетного ($T_n \leftarrow T_1$ -переходы) состояния. Дифференциальный спектр синглет-синглетного $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения зарегистрирован при нулевой задержке зондирующего импульса относительно импульса возбуждения (рис. 2а, кривая 1), а триплет-триплетного $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения – при задержке, равной 7,5 нс (рис. 2а, кривая 2). Выбор такой временной задержки связан с тем, что время интеркомбинационной конверсии (пе-

реход $S_1 \rightsquigarrow T_1$) молекулы фуллерена C_{60} ($\tau_{ST} \approx 1,2$ нс [14]) значительно меньше этой задержки, а квантовый выход флуоресценции незначителен [15]. Как видно из рис. 2а, раствор фуллерена обладает слабым $S_n \leftarrow S_1$ -поглощением в области 450–630 нм. Можно полагать, что широкая полоса поглощения с максимумом при 533 нм соответствует, вероятнее всего, $S_3 \leftarrow S_1$ -переходу (в спектре стационарного поглощения имеется очень интенсивная полоса поглощения в области 260–290 нм (на рис.1 не показана)). Напротив, в спектре $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения (область 550–850 нм) наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 748 нм. Этой полосе соответствует $T_n \leftarrow T_1$ -переход, т.е. переход на T_n -уровень, лежащий выше T_1 -уровня на ~ 13370 см^{-1} .

В работе, используя метод z-скана, изучено нелинейное поглощение и нелинейная рефракция раствора фуллерена C_{60} в толуоле. На рис. 3а представлены зависимости пропускания его раствора с открытой ($S = 1$; кривая 1) и закрытой ($S = 0,43$; кривая 2) апертурой в зависимости от положения кюветы с раствором относительно фокуса линзы. Как видно, эти зависимости заметно отличаются. Причиной такого отличия, по мнению авторов, является наличие существенного наведенного поглощения, которое «маски-

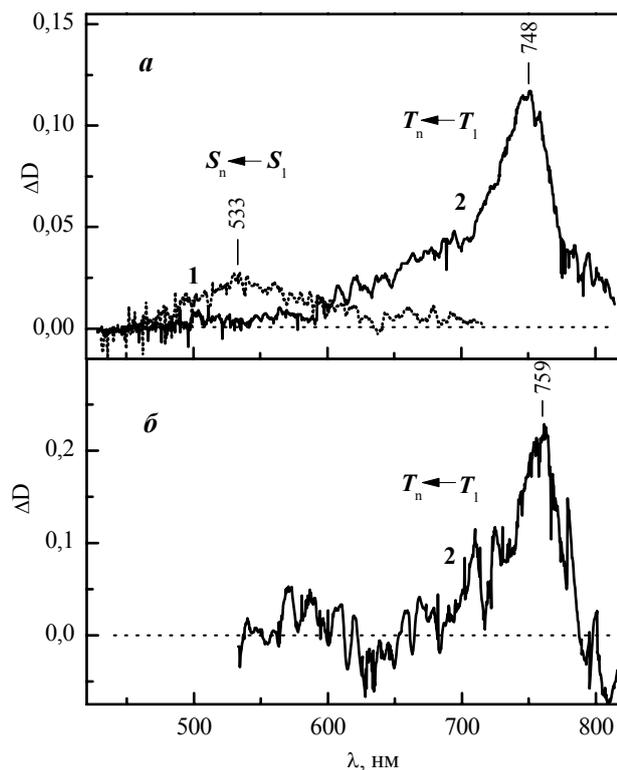


Рис. 2. Спектры наведенного синглет-синглетного (1) и триплет-триплетного (2) поглощения раствора фуллерена C_{60} в толуоле (а) и в ТЭОС гель-матрице (б) при возбуждении излучением Nd:YAG-лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 354$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 30$ пс) при 293 К

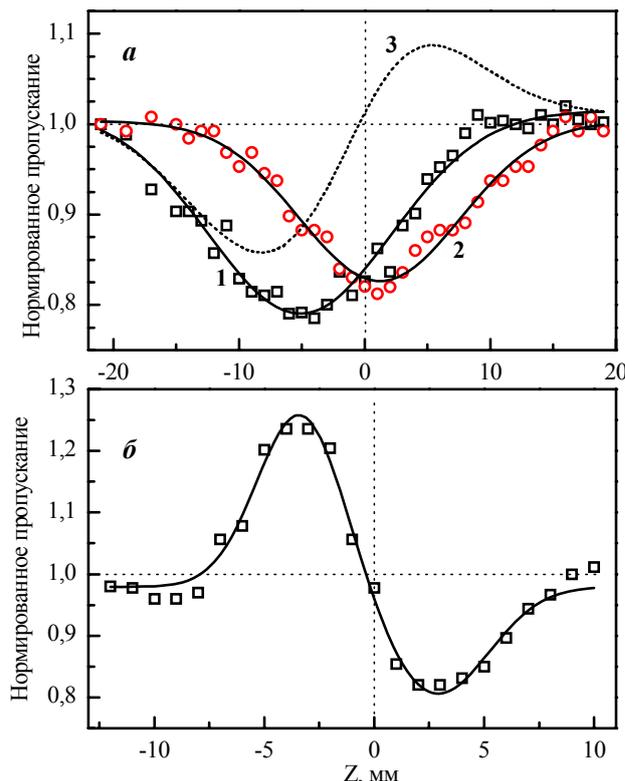


Рис. 3. Z-скан зависимость нормированного пропускания фуллерена C_{60} в толуоле (а) и ТЭОС гель-матрице (б), полученные при воздействии лазерного излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 30 \text{ пс}$, $I_0 = 5,0 \text{ ГВт/см}^2$), при открытой (1) и закрытой (2) апертуре и 293 К. Кривая 3 (рис. 3а) – результат деления кривой 1 на кривую 2.

рует» присутствие нелинейной рефракции. При больших плотностях лазерного излучения (не менее 20 Дж/см^2) дополнительно к эффекту нелинейного насыщаемого поглощения с возбужденного состояния наблюдается процесс самодефокусировки пучка в растворе, связанный с нелинейным изменением показателя преломления (нагрев фуллеренсодержащего раствора приводит к возникновению неоднородностей плотности и показателя преломления в области прохождения пучка за время 30 пс и, как следствие, к рассеянию излучения на этих неоднородностях). Метод z-скана позволяет «демаскировать» и выявить нелинейную рефракцию в чистом виде, путем деления зависимости для $S = 1$ (кривая 1) на зависимость для $S = 0,43$ (кривая 2). Результат такого деления представлен кривой 3 на рис. 3а. Ход кривой 3, соответствующие положения максимума и минимума относительно фокуса собирающей линзы однозначно указывают на присутствие положительной нелинейной рефракции раствора фуллерена C_{60} в толуоле.

На рис. 1 (кривая 3) представлен спектр линейного поглощения фуллерена C_{60} в твердотельной ТЭОС гель-матрице, окрашенной путем добавления в

реакционную золь-гель смесь его пиридинового раствора. Как видно, в области 250–350 нм наблюдается интенсивное поглощение, которое прежде всего связано с поглощением растворителей, находящихся в порах матрицы. Кроме того, в этой области анализ затруднен из-за поглощения самой ТЭОС гель-матрицы, которое налагается на поглощение самого фуллерена C_{60} . Доказательством его присутствия в ТЭОС-ксерогеле служит характерная полоса при $\sim 474 \text{ нм}$ в спектрах поглощения раствора (рис. 1, кривая 1) и окрашенной ТЭОС гель-матрицы (рис. 1, кривая 3).

Учитывая тот факт, что растворы фуллерена C_{60} обладают заметным наведенным синглет-синглетным и триплет-триплетным поглощением, можно ожидать, что и в ТЭОС гель-матрицах эти молекулы будут обладать аналогичными нелинейно-оптическими свойствами. На рис. 2б представлен спектр наведенного триплет-триплетного поглощения фуллерена C_{60} в ТЭОС гель-матрице. Синглет-синглетное поглощение, которое было обнаружено и изучено для толуольного раствора фуллерена C_{60} , обнаружить не удалось, что, по-видимому, связано с незначительной населенностью S_1 -уровня фуллерена C_{60} при лазерном возбуждении по причине малой концентрации примесных молекул в ксерогеле, и/или с уменьшением сечения поглощения фуллерена C_{60} в возбужденных синглетных состояниях при внедрении молекул в твердотельную матрицу. Триплет-триплетное $T_n \leftarrow T_1$ -поглощение регистрировалось при экспериментальных параметрах, аналогичных используемым для толуольного раствора. Как видно из рис. 2б, в спектре $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения в области 650–800 нм наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 759 нм. Этой полосе, как и в случае $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения толуольного раствора (рис. 2а), соответствует переход на T_n -уровень, лежащий выше T_1 -уровня на $\sim 13350 \text{ см}^{-1}$. Максимум полосы наведенного $T_n \leftarrow T_1$ -поглощения фуллерена C_{60} в ТЭОС гель-матрице батохромно смещен относительно соответствующего максимума толуольного раствора примерно на 10 нм. При этом необходимо отметить, что в обоих случаях, $T_n \leftarrow T_1$ -поглощение имеет большую интенсивность оптического поглощения в красной области спектра. Наличие таких спектральных особенностей в длинноволновом диапазоне спектра существенно расширяет область спектральной чувствительности фуллерена C_{60} как компонента СФЭ (более сильное перекрытие спектра поглощения со спектром солнечного излучения). В этой ситуации можно ожидать, что основным каналом поглощения энергии солнечного излучения красного и ближнего ИК диапазона в СФЭ на основе фуллерена C_{60} будет поглощение в системе его триплетных уровней. В работе [3] показана возможность увеличения КПД фотоэлектрического преобразования солнечной энергии неорганическими $A^{III}B^V$ -гетероструктурами путем предварительного высокого концентрирования падающего солнечного излучения. Результаты настоящей работы показывают, что при увеличении интенсивности лазерного облучения, молекулы фуллерена C_{60} проявляют дополнительное

длинноволновое наведенное поглощение, что, в принципе, может иметь место и при концентрировании солнечной энергии на поверхности фотоэлемента с фуллеренсодержащим компонентом гетероперехода, увеличивая тем самым КПД преобразования солнечной энергии. Подобный механизм увеличения КПД не может быть реализован в неорганических системах.

Кроме того, в работе представлены исследования нелинейного поглощения фуллерена C_{60} , внедренного в ТЭОС гель-матрицу. Для обнаружения такого поглощения были выполнены эксперименты с использованием упомянутой выше z-скан методики, которая позволяет определить наличие у материала, как нелинейной рефракции, так и нелинейного поглощения. Измерения с помощью z-скан методики проводились при закрытой апертуре ($S = 0,43$). На рис. 3б представлена зависимость нормированного пропускания фуллерена C_{60} в ТЭОС гель-матрице. Анализ характера поведения этой зависимости показал, что ТЭОС гель-матрица обладает тепловой нелинейной рефракцией (создается т.н. тепловая линза), которая обусловлена локальным нагревом матрицы при поглощении интенсивного лазерного излучения молекулами фуллерена C_{60} . Это наблюдается в случае, когда время тепловой релаксации значительно превышает длительность лазерного импульса ($\tau_{\text{имп}} = 30$ пс).

Заключение

Основные результаты выполненных исследований спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств жидких растворов и нанопористых ксерогелей, окрашенных фуллереном C_{60} , могут быть суммированы следующим образом:

- методом низкотемпературного золь-гель синтеза твердотельных неорганических силикатных ксерогелей, на основе тетраэтоксисилана, получены новые, оптически прозрачные, пригодные для спектральных исследований материалы, окрашенные фуллереном C_{60} ;

- методом пикосекундной кинетической лазерной спектроскопии установлено, что фуллерен C_{60} в толуольном растворе, а также в нанопористой силикатной гель-матрице имеет наведенное синглет-синглетное (в видимой области спектра) и триплет-триплетное (в ближней ИК области спектра) поглощение. Есть основания полагать, что фуллерен C_{60} может быть использован как компонент гетероперехода органического СФЭ с расширенным диапазоном поглощения интенсивного солнечного облучения, т.е. с расширенной областью спектральной чувствительности акцепторного компонента;

- метод z-сканирования позволил «демаскировать», т.е. выявить в чистом виде присутствие положительной нелинейной рефракции для фуллерена C_{60} в толуоле. Анализ характера поведения z-скановой зависимости фуллерена C_{60} в ТЭОС гель-матрице показал, что активированная матрица обладает нелинейной рефракцией за счет образования тепловой линзы в результате локального нагрева при поглощении интенсивного лазерного излучения молекулами фуллерена C_{60} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов, Н.Н. Преобразование солнечной энергии/ Н.Н. Семенов, А.Е. Шилова. – М.: Наука, 1985. – 184 с.
2. Комиссаров, Г.Г. Фотосинтез. Физико-химический подход / Г.Г. Комиссаров. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 224 с.
3. Тенденции и перспективы развития солнечной энергетики / Ж.И. Алферов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, № 8. – С. 937-947.
4. Паращук, Д.Ю. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии / Д.Ю. Паращук, А.И. Кокорин // Российский химический журнал. – 2008. – Т. ЛП, №6. – С. 107-117.
5. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, №9. – С. 977-1009.
6. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity/ G. Yu [et al.] // Applied Physics Letters. – 1994. – V. 64, NO. 25. – P. 3422-3424.
7. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives/ J.C. Hummelen [et al.] // Journal of Organic Chemistry. – 1995. – V. 60, NO. 3. – P. 532-538.
8. Peumans, P. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/ C_{60} photovoltaic cells / P. Peumans, S.R. Forrest // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79, No.1. – P.126-128.
9. Спектроскопические, генерационные и фотохимические характеристики органических молекул в силикатных гель-матрицах / Р.Т. Кузнецова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19, № 7. – С. 653-660.
10. Агрегационные и спектральные свойства Mg(II)-тетракарбокситфаллоцианина в водных растворах и твердых ксерогелях / С.М. Арабей [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 2. – С. 211-217.
11. Photophysical properties of sixty atom carbon molecule (C_{60}) / J.W. Arbogast [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95, No. 1. – P. 11-12.
12. Intensity-dependent absorption and resonant optical nonlinearity of C_{60} and C_{70} solutions / F. Henari [et al.] // Chemical Physics Letters. – 1992. – V. 199, No. 1-2. – P. 144-148.
13. Concentration and wavelength dependence of the effective third-order susceptibility and optical limiting of C_{60} in toluene solution/ S. Couris [et al.] // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. – 1995. – V. 28, No. 20. – P. 4537-4554.
14. Excited-state properties of C_{60} / T.W. Ebbesen [et al.] // Chemical Physics Letters. – 1991. – V. 181, No. 6. – P. 501-504.
15. Optical spectra and photoluminescence of C_{60} thin films / V. Capozzi [et al.] // Solid State Communications. – 1996. – V. 98, No. 9. – P. 853-858.