

6. Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Garcia-Belmonte G. et. al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 87, 117 (2005).

7. Adachi M., Sakamoto M., Jiu J. Determination of Parameters of Electron Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (28). – P. 13872–13880.

УДК 535.372; 535.343.32; 539.184.52

Н.Х. ИБРАЕВ, А.К. АЙМУХАНОВ, А. ЕСИМБЕК

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА ОТ КРАСИТЕЛЯ N719 К НАНОЧАСТИЦАМ TiO₂

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан

E-mail: a_k_aitbek@mail.ru

The paper research the effect of TiO₂ nanoparticles on the luminescence of the ruthenium dye N719 in the polymer films. It is shown that upon photoexcitation polymer films doped with dye N719 observed luminescence spectrum with a maximum at 680 nm. It is found that when added in a film with molecules TiO₂ nanoparticles N719 dye emission intensity decreases almost an order of magnitude. Also, there is a reduction of the lifetime of the excited state of the dye. At the temperature $T = 90$ K was registered long-lived luminescence of dye with a peak of wavelength in 680 nm. Adding TiO₂ nanoparticles into the matrix results to quenching long-lived luminescence of the dye as the intensity so the life time.

В настоящее время пристальное внимание ученых обращено к исследованию процессов фотоиндуцированного переноса электрона на границе раздела органический хромофор–неорганический полупроводник. Важность данного направления исследований связана с возможностью управления фотокаталитическими реакциями, повышения эффективности солнечных батарей, улучшения работы квантовых устройств и др.

В работах [1,2] было показано, что передача электрона осуществляется в очень короткие промежутки времени и зависит от локализации электронного состояния, а также от степени связи между полупроводником и сенсibilизатором. Исследование влияния адсорбции красителя на положение зоны проводимости TiO₂ в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках показало, что общий сдвиг зоны проводимости непосредственно связан со свойствами сенсibilизатора, в частности электрическим полем, создаваемым красителем в полосе зоны проводимости полупроводника [3]. Известно [4], что красители, адсорбированные на поверхности TiO₂, образуют комплекс с переносом заряда с наночастицами TiO₂. При возбуждении такой системы инжекция электрона в полупроводник может происходить двумя путями: через возбужденное состояние красителя и путем прямой инжекции электрона в зону проводимости при возбуждении комплекса с переносом заряда. Во втором случае в результате реакции

рекомбинации носителей заряда наблюдалось свечение комплекса с переносом заряда.

Однако до настоящего времени отсутствуют работы по исследованию степени участия триплетных и синглетных состояний красителя в реакции фотоиндуцированного переноса электрона от молекулы сенсibilизатора к полупроводнику. В настоящей работе представлены результаты по исследованию тушения люминесценции N719 в присутствии наночастиц TiO_2 .

Для исследования фотоиндуцированного переноса электрона от молекулы сенсibilизатора к полупроводнику использовался краситель N719 производства фирмы Sigma–Aldrich.

Регистрация спектров поглощения растворов проводилась при помощи спектрофотометра Cary 300 UV–Vis. На рисунке 1 показан спектр поглощения N719 в спирте при концентрации $C=10^{-5}$ моль/л. Из рисунка видно, что спектральная область поглощения красителя охватывает практически всю видимую область спектра.

Спектр поглощения красителя имеет три максимума причем самый интенсивный приходится на длину волны равной 320 нм, а два других максимума менее интенсивны и расположены на 370 нм и 510 нм. При фотовозбуждении красителя в спирте в пределах полосы поглощения фотолюминесценцию красителя зарегистрировать не удалось. Причиной этого может быть безызлучательная релаксация возбужденных электронных состояний вследствие эффективного колебательного движения атомов молекулы в жидкой среде. Поэтому молекулы люминофора были внедрены в твердую полимерную матрицу, где колебания затруднены.

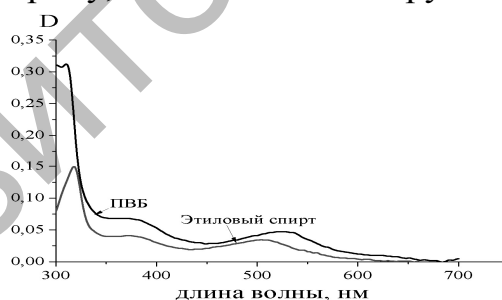


Рисунок 1 – Спектры поглощения N719

В качестве матрицы был использован поливинилбутираль (ПВБ, Sigma–Aldrich). Для этого порошок полимера навеской 200 мг растворяли в объеме 5 мл этилового спирта полученную смесь разогревали в водяной бане при $T=60$ °С в течении 15 минут до полного растворения полимера. Далее в раствор полимера добавляли раствор N719 с концентрацией $C=10^{-5}$ моль/л. Полученный раствор нагревали до температуры $T=60$ °С после разливали на оптические стекла. Подложки высушивались при комнатной температуре в эксикаторе в течении 24 часов. На рисунке 1 (красная линия) представлен спектр поглощения N719 в ПВБ. Из рисунка видно, что максимумы спектра поглощения N719 в пленке сдвинуты относительно максимумов раствора.

Так, коротковолновый максимум приходится на длину волны 310 нм, а два других максимума расположены на 370 нм и 505 нм.

При фотовозбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$) полимерных пленок красителя концентрации 10^{-5} моль/л обнаружена флуоресценция N719 (рисунок 2а) с максимумом спектра на $\lambda_{\text{макс}} = 680 \text{ нм}$ и полушириной полосы $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{фл}} = 95 \text{ нм}$. Для исследования фотоиндуцированного переноса электрона от молекул N719 к TiO_2 в пленку, содержащую наночастицы добавляли возрастающей концентрации наночастицы TiO_2 (Sigma–Aldrich). Концентрация наночастиц в пленке варьировалась от 2 до 10%. При добавлении в пленку, содержащую молекулы N719, наночастицы TiO_2 наблюдается тушение флуоресценции красителя (рисунок 2а). Интенсивность свечения красителя уменьшается вплоть до концентрации НЧ $C_{\text{TiO}_2} = 10\%$, положение максимума полосы и ее полуширина не меняются. При максимальной концентрации TiO_2 интенсивность флуоресценции N719 уменьшилась в 14 раз.

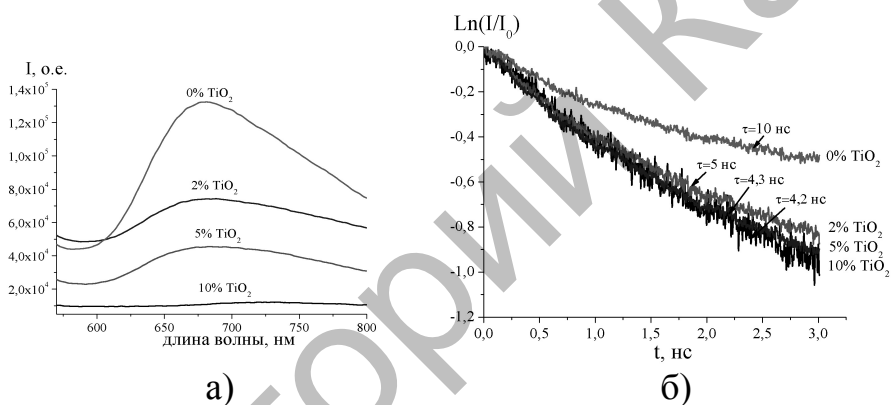


Рисунок 2 – Влияние концентрации наночастиц TiO_2 на спектры флуоресценции (а) и кинетику (б) N719 в полимерной пленке

Измерения кинетики флуоресценции пленок проводилось на длине волны равной 670 нм методом время–коррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером ($\lambda_{\text{ген}} = 488 \text{ нм}$, $\tau = 150 \text{ пс}$) показали, что затухание свечения N719 происходит по экспоненте с $\tau_{\text{фл}} = 10 \text{ нс}$. При добавлении в пленку НЧ TiO_2 длительность флуоресценции сокращается вплоть до 4,3 нс (рисунок 2б).

Тушение флуоресценции N719 как по интенсивности, так по времени жизни, вероятно, связано с переносом электрона от возбужденного синглетного состояния молекулы N719 в зону проводимости TiO_2 . Другой причиной может стать ферстеровский перенос энергии от красителя к полупроводнику. Поскольку для процесса резонансного переноса энергии необходимым условием является перекрытие спектров флуоресценции донора энергии и поглощения акцептора энергии, то в данном случае этот процесс следует исключить, т.к. перекрытие спектров у исследуемых компонентов не наблюдается.

В процессах поглощения и испускания света органическими молекулами существенная роль принадлежит триплетным состояниям. Активное участие

этих состояний в процессах внутри- и межмолекулярной деградации электронного возбуждения, их доминирующая роль во многих фотореакциях вызывают постоянный научный интерес к исследованию свойств триплетных состояний.

Были проведены эксперименты по исследованию спектров и кинетики длительной люминесценции N719 в полимерной пленке. Измерения проводились в вакуумируемом оптическом криостате на автоматизированном спектрально-кинетическом комплексе с регистрацией в режиме счета фотонов. Перед измерениями образец помещался в криостат, предварительно откачивался до остаточного давления $P=5 \cdot 10^{-4}$ мБар. Возбуждение осуществлялось лазером АТС-350 длиной волны генерации 532 нм. При фотовозбуждении образцов при комнатной температуре люминесценция не наблюдалась. После охлаждения образцов до температуры $T=90$ К наблюдается спектр длительной люминесценции с максимумом на длине волны 680 нм (рисунок 3).

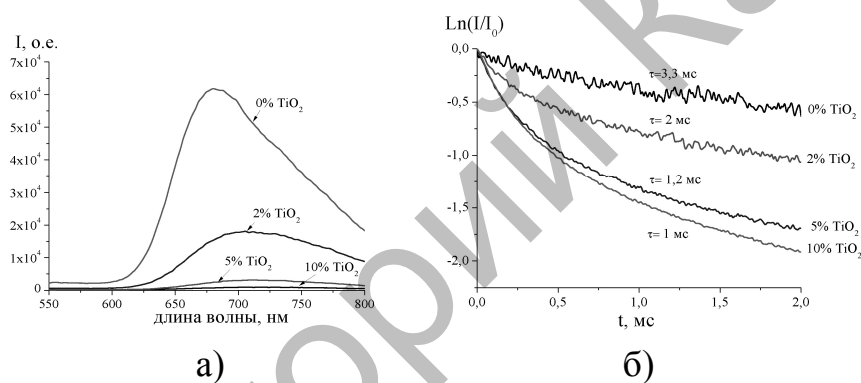


Рисунок 3 – Влияние концентрации TiO_2 на спектры (а) и кинетику (б) длительной люминесценции N719 в полимерной пленке при $T=90$ К

При добавлении в пленку с молекулами N719 НЧ TiO_2 интенсивность длительной люминесценции красителя уменьшается (рисунок 3а). При 10% TiO_2 в пленке интенсивность свечения N719 уменьшается в 6 раз, при этом положение максимума полосы и ее полуширина не меняются.

Измерение кинетики затухания длительной люминесценции проводилась на длине волны 680 нм при $T=90$ К. Кинетическая кривая в целом является экспоненциальной. Время жизни возбужденного состояния, рассчитанная из экспоненциальной части кривой затухания, для N719 в полимерной пленке составило $\tau=3,3$ мс. При добавлении в пленку содержащую молекулы N719 возрастающей концентрации НЧ TiO_2 наблюдается сокращение времени жизни возбужденного состояния N719 (рисунок 3б).

На рисунке 4 показаны относительные зависимости времен жизни флуоресценции и длительной люминесценции пленки N719 от концентрации наночастицы TiO_2 .

Как видно из рисунка, тушения возбужденных состояний N719 имеют не линейный характер. При этом длительная люминесценция более чувствительна к изменению концентрации наночастиц TiO_2 , чем

флуоресценция, что объясняется большим временем жизни триплетного состояния по сравнению с временем жизни синглетных состояний.

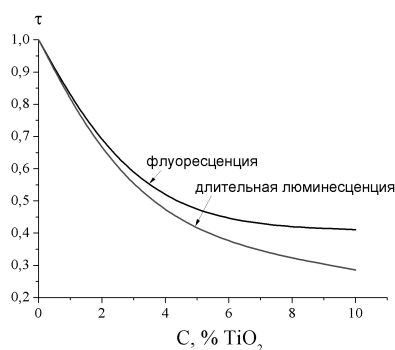


Рисунок 4 – Влияние концентрации TiO₂ на времена жизни флуоресценции и длительной люминесценции N719

Таким образом, проведенные исследования показали, что при фотовозбуждении полимерных пленок красителя наблюдается флуоресценция с максимумом спектра на $\lambda_{\text{макс}}=680$ нм. При добавлении в полимерную пленку с молекулами N719 10% НЧ TiO₂ интенсивность флуоресценции красителя уменьшается в 14 раз, а время жизни возбужденного состояния красителя сокращается в 2,4 раза.

При низких температурах ($T=90$ К) наблюдается длительная люминесценция с максимумом спектра на длине волны 680 нм. Интенсивность длительной люминесценции N719 в пленке при максимальной концентрации TiO₂ в максимуме уменьшилась в 6 раз, а время жизни в 3,6 раза.

Наблюдаемые процессы тушения флуоресценции и длительной люминесценции красителя N719 наночастицами TiO₂ связаны с фотоиндуцированным переносом электрона от возбужденных электронных синглетных и триплетных состояний красителя в зону проводимости полупроводниковых наночастиц диоксида титана. Более сильное сокращение времени жизни длительной люминесценции по сравнению с флуоресценцией при одинаковой концентрации тушителя свидетельствует о большей вероятности сенсibilизации полупроводника триплетным состоянием красителя нежели синглет-возбужденным.

Литература

1. William Stier, Oleg V. Prezhdo Non-adiabatic molecular dynamics simulation of ultrafast solar cell electron transfer //Journal of Molecular Structure (Theochem) 630 (2003) 33–43.
2. Julie M. Rehm George L. McLendon Yutaka Nagasawa Keitaro Yoshihara Jacques Moser and Michael Gratzel Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO₂) Interface J. Phys. Chem. 1996, 100, 9577-9578
3. Enrico Ronca, Mariachiara Pastore, Leonardo Belpassi, Francesco Tarantelli and Filippo De Angelis Influence of the dye molecular structure on the TiO₂ conduction band in dye-sensitized solar cells: disentangling charge transfer and electrostatic effects Energy Environ. Sci., 2013,6, 183-193

4. G. Ramakrishna and Hirendra N. Ghosh Emission from the Charge Transfer State of Xanthene Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles: A New Approach to Determining Back Electron Transfer Rate and Verifying the Marcus Inverted Regime J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (29), pp 7000–7008

УДК 622.794.620.172

С.С. КАСЫМОВ¹, В.М. ЮРОВ^{1*}

ИОННО-ПУЧКОВЫЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

¹Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,
г. Караганда, Казахстан
E-mail: skasymov@mail.ru

The technology of wear-resistant coatings on parts modeling samples of thermal power plants, consisting in the use of further ion assisting in the process of ion-plasma deposition of multi-component coatings.

В настоящее время в условиях ограниченности материальных средств в промышленном комплексе особое значение приобретают технологии, увеличивающие долговечность (ресурс) деталей и узлов машин. 90% деталей и машин выходит из строя из-за поверхностного износа. Особенно это актуально для предприятий металлургического комплекса, где большинство механизмов работают в экстремальных условиях и, в частности, в условиях высокого абразивного износа.

Одним из наиболее перспективных направлений повышения эксплуатационной стойкости стальных изделий является применение технологии электронно-лучевой наплавки (ЭЛН) в вакууме для нанесения упрочняющих покрытий на их поверхности. Для предприятий черной металлургии актуально нанесение упрочняющих покрытий на прокатные вальцы, детали агломерационных мельниц и т.д.

В НИЦ «Ионно-плазменных технологий и современного приборостроения» КарГУ им. Е.А. Букетова проведены работы по созданию установки ЭЛН:

- разработана и изготовлена вакуумная система с давлением остаточных газов не более 10^{-5} Па (рис. 1);