

Тушение флуоресценции при концентрации около $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-11}$ моль/л, по-видимому, может быть связано с развитием процесса переноса энергии от возбужденных молекул красителя на НЧ металла [11].

Литературы:

1. T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, J. Feldmann / Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles / Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 4249-4252. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4249
2. M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, 2011, 44 (28), pp.283001. ff10.1088/0022-3727/44/28/283001ff. fhal-00633991f
3. <https://nanocomposix.com/pages/plasmonics#target>
4. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed / Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems / Plasmonics 2007, 2, 107-118. DOI: 10.1007/s11468-007-9031-1
5. T. Chen, M. Pourmand, A. Feizpour, B. Cushman, B. M. Reinhard / Tailoring plasmon coupling in self-assembled one-dimensional Au nanoparticle chains through simultaneous control of size and gap separation / J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2147-2152. DOI:10.1021/jz401066g
6. P. Prasad. Nanophotonics. Wiley; Hoboken, NJ, 2004. 415 p.
7. Wei, H. et al. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. Nat. Commun. 2:387 doi: 10.1038/ncomms1388 (2011).
8. R.F. Oulton et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale // Nature.–2009. –Vol. 461. – P. 629–632.
9. S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji / Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy / RSC Adv. 2014, 4, 3974-3983. DOI: 10.1039/C3RA44507K
10. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig / Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV–Vis spectra / Anal. Chem. 2007, 79, 4215-4221. DOI: 10.1021/ac070208

А.В. Завгородний, К.С. Рожкова

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, ул.
Университетская 28, Караганда, Казахстан, 100028. ksusharogovaya@mail.ru*

Исследование фотоэлектрических характеристик активного слоя РЗНТ/РСВМ при добавлении наноструктур фталоцианина меди

Полимерные солнечные элементы (СЭ) привлекают все большее внимание в качестве компонентов современной гибкой органической электроники в связи с их технологичностью и низкой себестоимостью массового производства [1]. Вследствие своей гибкости, органические СЭ обладают неоспоримо большим количеством преимуществ по сравнению с СЭ из неорганических соединений. Высокие механические свойства полимеров, их способность к переработке, а также высокий коэффициент поглощения в оптическом диапазоне допускает использование их в виде ультратонких (несколько сотен нанометров) пленок, нанесенных из растворов при обычных условиях на гибкие подложки неограниченной площади, что позволяет изготавливать полимерные СЭ используя дешевые методы массового производства, такие как струйная печать и штамповка [2].

В качестве фотоактивного компонента в полимерных СЭ наиболее успешно используются синтезированные в последние годы производные фениленвинилена, тиофена и др. Для повышения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую применяют композитные материалы: смесь материалов с электронной и дырочной проводимостью. Примером такого композитного материала является смесь полупроводникового сопряженного полимера РЗНТ и производных фуллеренов [60]РСВМ,

[70]PCBM в виде объемного гетероперехода, широко применяемого в качестве активных слоев полимерных СЭ. Однако, солнечные элементы на основе смеси тиофен:фуллерен обладают некоторыми недостатками, такими как узкий оптический диапазон поглощения, низкая подвижность носителей заряда, высокая степень деградации на воздухе [3-4].

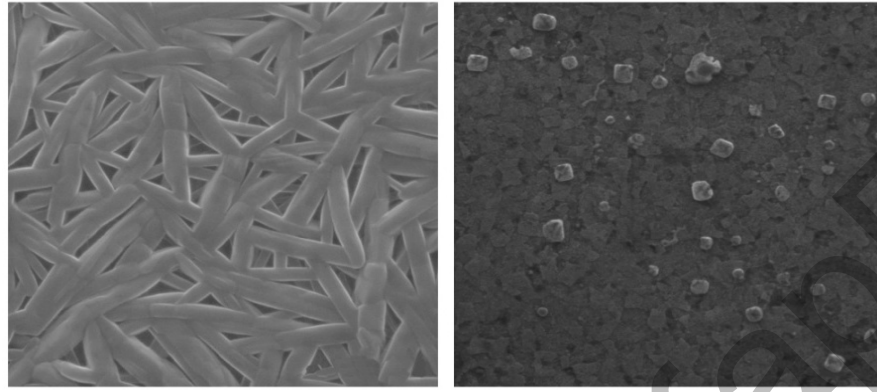
Кроме того, в настоящее время наблюдается повышенный интерес к органическим полупроводникам в связи со сравнительной простотой технологий производства и низкой их стоимостью. Весьма важно, что использование органических молекул разной конфигурации открывает широкие возможности для модифицирования как электрофизических, так и оптических свойств материала. Среди всего многообразия органических полупроводников большую привлекательность приобрели металлофталоцианины, которые представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений. Это связано с тем, что эти соединения химически и термически стабильны, большинство из них легко образуют упорядоченные тонкие пленки и обладают фотопроводимостью, а также высокой каталитической активностью. Высокая подвижность носителей заряда и эффективность преобразования световой энергии позволяют рассматривать металлофталоцианины в качестве перспективных материалов для фотоэлектрических преобразователей [5-6].

Одним из подходов к увеличению эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую является разработка новых полимерных нанокомпозитов. Путем создания новых полимерных и композитных материалов, включающих наноразмерные структуры и частицы, может быть повышена эффективность преобразования энергии. В таких пленках интеграция органических материалов позволяет создавать гибридные слои, в которых проводимость полимерных материалов совмещается с превосходными оптическими и электрическими свойствами органических наноструктур. Однако, механизмы генерации носителей заряда в таких композитных структурах, влияющих на эффективность работы СЭ, до сих пор являются предметом дискуссии. В настоящей работе представлены результаты исследования генерации и переноса носителей заряда в пленке на основе P3HT/PCBM с использованием в качестве сенсбилизатора наноструктур CuPc.

Подготовка подложек для фоточувствительных ячеек на основе ИТО осуществлялась согласно методике [7]. Выращивание нанолент осуществлялось методом физического градиентно-температурного осаждения из паровой фазы (TG-PVD) [8]. Наночастицы CuPc были получены методом лазерной абляции в спирте [9]. Для создания полимерного фотоактивного слоя в 1 мл хлорбензола растворялось 20 мг смеси P3HT/PCBM (Solaris, RR-95%) в весовом соотношении 1:1,08. Раствор выдерживался при температуре 45°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом не менее 24 часов. После этого раствор фильтровался 0,45 микронным фильтром. Затем, в раствор полимера P3HT/PCBM добавлялись наночастицы и наноленты CuPc в концентрации 0,5% от массы полимера. Для получения пленок методом «spin coating» при скорости вращения центрифуги 2000 об/мин на поверхность ИТО наносились растворы, содержащие полимер P3HT/PCBM, смесь P3HT/PCBM/NPs и смесь P3HT/PCBM/NWs и выдерживались при этой скорости не менее 20 с до полного испарения растворителя. На последнем этапе полученные образцы отжигались в атмосфере хлорбензола при температуре 120°C в течение 30 мин для повышения степени кристаллизации фотоактивного слоя и качества пленки в целом. На поверхность полученных образцов методом термического напыления в вакууме 10^{-5} торр со скоростью 1 нм/с на установке Carl Zeiss Jena HVA 120/2 наносился алюминиевый электрод толщиной равной ~ 150 нм.

Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрофотометре CM2203 (Solar). Измерения ВАХ органической фоточувствительной ячейки проводилось при помощи потенциостата-гальваностата P20X в режиме линейной развертки. Поверхность ячейки освещалась с помощью ксеноновой лампы мощностью 100 мВт/см².

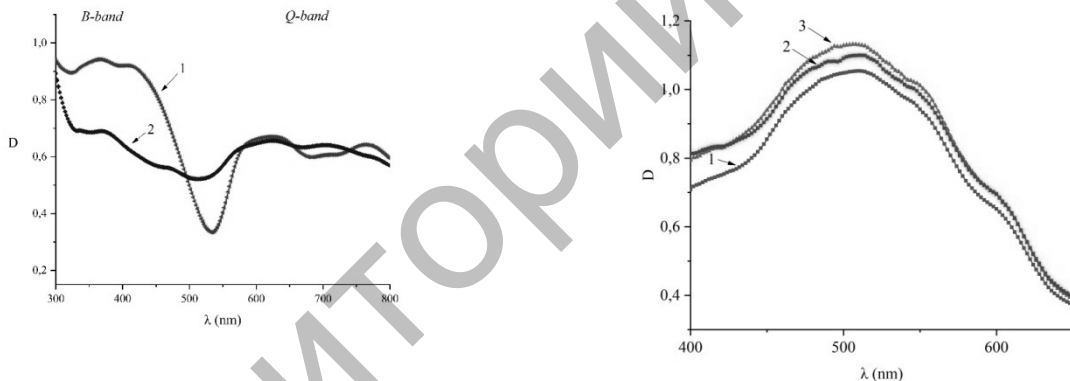
Измерение морфологии поверхности полученных наноструктур (рисунок 1) проводилось на электронном микроскопе MIRA 3 LMU. Средняя высота выращенных нанолент, состоящих из стопок молекул фталоцианина меди составила ~ 137 нм. Средний диаметр одной наноленты составил $\sim 4,5$ нм. Средний размер наночастиц, полученных методом лазерной абляции, варьируется в диапазоне ~ 70 -110 нм.



а) б)

а) наноленты CuPc; б) наночастицы CuPc

Рисунок 1 – СЭМ изображения полученных образцов



(а)

(б)

1 – наноленты CuPc; 2 – наночастицы CuPc

1 – PZNT/PCBM; 2 – PZNT/PCBM/NPs; 3 – PZNT/PCBM/NWs

Рисунок 2 – Спектр поглощения Cu-фталоцианина (а) и PZNT/PCBM с добавлением наноструктур CuPc (б)

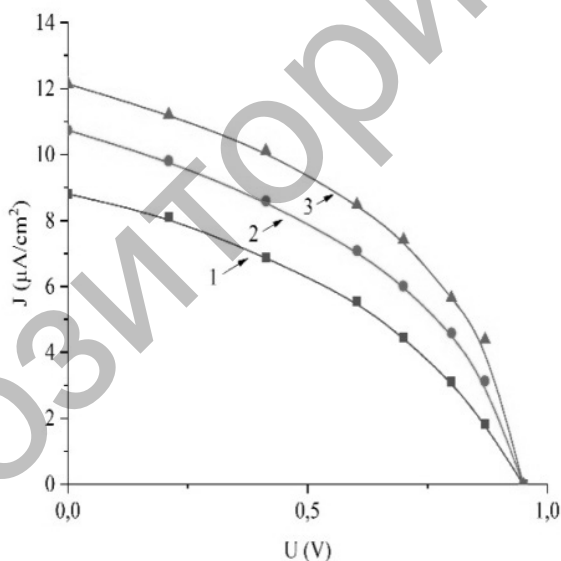
На рисунке 2 приведены спектры поглощения пленок наноструктур фталоцианина меди. В спектрах поглощения имеются две очень интенсивные полосы в области 300–400 нм (полоса Soret или В-диапазон), которая соответствует смешанным $\pi - \pi^*$ и $n - \pi$ переходам $a_{2u} \rightarrow {}^2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow {}^2e_g$, и полоса поглощения в области 650–700 нм (Q-диапазон), которая соответствует $\pi - \pi^*$ переходу $a_{1u} \rightarrow {}^2e_g$ [10]. Характерное расщепление поглощения наноструктур в Q-диапазоне на два пика связано с Давыдовским расщеплением [11]. В спектре наночастиц CuPc (рисунок 2, кривая 2) наблюдается уширение полосы поглощения в области Soret. Полоса поглощения в Q-диапазоне также уширена, кроме этого в спектре поглощения нанолент наблюдается довольно сильное уширение полос поглощения в В и Q диапазонах и батохромный сдвиг максимумов поглощения. Наблюдаемые уширения полос и сдвиг максимума в Q и В-диапазонах в спектрах поглощения наноструктур CuPc связано с тем, что молекулы фталоцианина меди в зависимости от угла между плоскостями молекул в

исследуемой структуре могут образовывать одну из трех возможных кристаллических фаз: η -CuPc, α -CuPc, β -CuPc [12-13]. Таким образом, в случае наночастиц молекулы находятся в β -фазе, в нанолентах молекулы образуют η -фазу.

На рисунке 2 (б) приведены спектры поглощения пленки РЗНТ/PCBM без и с добавками наноструктур CuPc. Как видно из рисунка 2 (б), для спектра поглощения полимера РЗНТ/PCBM (кривая 1) характерно наличие пиков в спектральной области ~ 510 нм и плеча в области ~ 600 нм, которые обусловлены $\pi - \pi^*$ переходами в цепи сопряжения полимера РЗНТ. Появление плеча в области ~ 600 нм в спектре поглощения авторы работ связывают с наличием кристаллических областей в структуре пленки, которые образовались после термического отжига полимера [14].

Следует отметить, что в спектре поглощения РЗНТ без проведения предварительного отжига данное плечо имеет слабую интенсивность. Таким образом, интенсивность данного плеча дает качественный показатель о степени кристаллизации полимера. При добавлении наночастиц CuPc (рисунок 2 (б), кривая 2) спектр поглощения пленки уширяется на 4 нм. В то же время спектр поглощения полимерной пленки с нанолентами CuPc уширяется на 10 нм по сравнению с пленкой полимера РЗНТ/PCBM.

На рисунке 3 представлена ВАХ ячеек на основе полупроводникового полимера РЗНТ/PCBM и нанокомпозитов РЗНТ/PCBM/NPs и РЗНТ/PCBM/NWs. Значения холостого хода U_{oc} , тока короткого замыкания I_{sc} , фактора заполнения FF определяли согласно методике [15]. В таблице 1 приведены параметры фотоэлектрические характеристики полученных фотовольтаических ячеек.



1 – чистый полимер РЗНТ/PCBM; 2 – РЗНТ/PCBM/NPs; 3– РЗНТ/PCBM/NWs

Рисунок 3 – Сравнение вольтамперных характеристик

При внедрении наноструктур CuPc в полимер РЗНТ/PCBM вследствие спектральной сенсibilизации полимера молекулами CuPc повышается доля поглощения падающего света (рисунок 2(б)) в результате чего образуется большее количество носителей заряда в зоне проводимости полимера. Таким образом, повышается ток короткого замыкания в композитной ячейке.

Таблица 1 – Фотоэлектрические характеристики фотовольтаических ячеек

Образец	U_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	U_{max} (V)	J_{max} ($\mu A/cm^2$)	FF
P3HT/PCBM	0,97	8,9	0,59	5,1	0,35
P3HT/PCBM/NPs	0,94	10,7	0,67	7,3	0,48
P3HT/PCBM/NWs	0,94	12,1	0,63	8	0,44

В свою очередь, в полимерной пленке P3HT/PCBM, в силу узкой полосы и низкого значения оптической плотности в спектре поглощения по сравнению с нанокompозитами эффективность генерации носителей заряда мала, на что указывает низкое значение тока короткого замыкания ВАХ P3HT/PCBM (рисунок 3, кривая 1). Таким образом, проведенные исследования показали, что добавление в пленку P3HT/PCBM наноструктур CuPc приводит к уширению полосы и сдвигу максимумов в спектрах поглощения, а также росту оптической плотности фотоактивного слоя. Значение тока короткого замыкания в композитных ячейках P3HT/PCBM/NPs и P3HT/PCBM/NWs выросло в 1,2 раза и в 1,5 раза соответственно, что обусловлено увеличением оптической плотности фотоактивного слоя и проводимости пленок.

Литературы:

1. T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of Conducting Polymers. Third Ed. CRC Press, N.Y., V. 1–2 (2007). P. 1949
2. Sean E. Shaheen, David S. Ginley and Ghassan E. Jabbour. Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation. MRS Bull. Vol. 30, Issue 1, (2005), pp. 10-19.
3. I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios. Organic Electr. 19, 34 (2015).
4. B.R. Ilyassov, A.M. Alekseev, N.Kh Ibrayev, T.M. Serikov, A.T. Yedrissov. The study of degradation of organic solar cells. Bulletin of the Karaganda university. Physics Series 2016. – No. 3 (83). – P.27-33.
5. Vidya C., A. Hoskeri Priya, Joseph C.M., Structural and Optical Properties of Vacuum Coated and Annealed Copper Phthalocyanine (CUPC) Thin Films, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization (ICMPC) Location: Gokaraju Rangaraju Inst Engin & Technol, Hyderabad, India, 2, 4-5, Mar 14, 2015, pp. 1770-1775.
6. Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K. & Tunhoo B., Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. Materials Today: Proceedings, 4, 2017, pp. 6194 – 6199.
7. K. Kim, K. Ihm, B. Kim. Surface Property of Indium Tin Oxide (ITO) After Various Methods of Cleaning. ACTA PHYSICA POLONICA A, Proceedings of the 4th International Congress APMAS2014, April 24-27, 2014, Fethiye, Turkey, Vol. 127 (2015) No. 4
8. Fangmei Liu, Jia Sun, Si Xiao et al. Controllable fabrication of copper phthalocyanine nanostructure crystals. NANOTECHNOLOGY, 26, 22, 225601 pp. 1-8.
9. T.Asahi, Y.Tamaki, T.Sugiyama, H.Masuhara. Preparation of phthalocyanine nanoparticles by laser ablation of its microcrystal dispersed in poor solvents. Handai Nanophotonics, Vol. 1, 2004, pp. 225-236.
10. M.-Sh. Liao, S. Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. J. Chem. Phys. 114, 9780, 2001, pp. 1-13.
11. El-Nahass M. M., Bahabri F.S. & Al-Harbi R. (2001). Optical Properties of Copper Phthalocyanine(CuPc)Thin Films. Egypt. J. Sol., Vol. 24, 1, pp. 11-19.
12. Zou T., Wang X., Ju H., Zhao L., Guo T., Wu W., Wang H., Controllable molecular packing motif and overlap type in organic nanomaterials for advanced optical properties. Crystals, 8 (1), 22, 2018, pp. 1-12.
13. Keeratithiwakorn P., Songkeaw P., Onlaor K. & Tunhoo B. (2017). Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. Materials Today: Proceedings. Vol. 4, pp.6194 – 6199.
14. Abdullah A. Hussein, Waleed A. Hussain, K. Hassan. Enhancement efficiency of P3HT:PCBM solar cell by different treatment annealing. Journal of Zankoi Sulaimani, Part A, 2015, 17-1, pp.167-176.
15. Khanam Jobeda J., Foo Simon Y. Modeling of High-Efficiency Multi-Junction Polymer and Hybrid Solar Cells to Absorb Infrared Light. POLYMERS, 2019, Vol. 11, Issue 2, 383 pp. 2323-2325.