

3. Спортивные организации – эмблемы, значки, медали проводимых мероприятий.

4. Акиматы городов, районов – гербы городов, их достопримечательности, достижения.

Потенциальный рынок сбыта товарной продукции представлен ниже.

Астана - 154 туристических фирм.

Алматы - 189 туристических фирм.

Карагандинская область - 179 туристических фирм.

Западно-Казахстанская область - 32 туристических фирм.

Восточно-Казахстанская область - 81 туристических фирм.

Северо-Казахстанская область - 21 туристических фирм.

УДК 620.9

А.К. ЗЕЙНИДЕНОВ*, Н.Х. ИБРАЕВ

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан
E-mail: asyl-zeinidenov@mail.ru

In this work the effect of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles on the photovoltaic and electrical properties of organic solar cells was studied. It is shown that the efficiency of organic solar cells depends on the doping of the silver nanoparticles into different functional layers.

В последние годы отмечается возрастающий интерес к нанокompозитным материалам на основе органических полупроводниковых полимеров и металлических наночастиц (НЧ). Интерес к данным материалам связан с их уникальными оптическими свойствами, обусловленные явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра [1-4]. Исследование таких нанокompозитов важны как самой проблемой в понимании механизмов, так и широкой возможностью использования процессов ППР в разработке новых материалов для эффективных оптоэлектронных и фотовольтаических устройств [1-4].

Для повышения эффективности работы органических солнечных ячеек в настоящее время синтезируются новые полупроводниковые полимеры или используется возбуждение плазмонов на поверхности металлических НЧ. Так в работе [5] использовались плазмонные НЧ серебра в различных слоях органических солнечных ячеек на основе объемного гетероперехода системы РЗНТ:РСВМ. Показано что, наилучшее значение эффективности

органических солнечных ячеек получено при использовании НЧ серебра в непосредственном контакте с активным слоем. Таким образом, в связи с повышением эффективности органических солнечных ячеек с объемным гетеропереходом, становится все более важным исследовать гибридные фотоэлементы на основе плазмонных металлических НЧ.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния наночастиц серебра, допированных в различные функциональные слои, на ВАХ и электрофизические свойства органических солнечных ячеек с объемным гетеропереходом.

Для сборки солнечных ячеек в качестве подложки использовались стекла (2x2 см) на половину покрытые ИТО с поверхностным сопротивлением 10-15 Ом/см², который служит верхним электродом. В процессе очистки подложки вертикально помещались в УФ ванну и последовательно по 10 мин промывались в ацетоне, в изопропиловом спирте и в дионизованной воде, после высушивались потоком азота. В конце для удаления остатков органики с поверхности и увеличения смачиваемости, они подвергались УФ-озоновой обработке в течение 1 часа.

PEDOT:PSS наносился на очищенные подложки методом центрифугирования (spin-coating). Для получения качественной пленки PEDOT:PSS, 50 мкл водного раствора PEDOT:PSS (Ossila) капалась на поверхность подложки помещённую на центрифугу, далее подложка раскручивалась с ускорением 500 об/сек² до скорости 2000 об/мин и выдерживалась в течение 2 мин. После, с подложки с помощью ватной палочки удалялась небольшая часть пленки со стороны ИТО (анод ячейки). В конце подложка с нанесённой пленкой помещалась в перчаточный бокс с азотом и отжигалась при температуре 150 °С в течение 5 мин. для улучшения структуры пленки и электротранспортных свойств.

Фотоактивный слой РЗНТ: РС60ВМ также наносился центрифугированием. Для получения эффективных ячеек фотоактивный слой наносился согласно следующей методике: 20 мг смеси РЗНТ:РС60ВМ в соотношении 1:1 (Sigma-Aldrich) растворялось в 1 мл хлорбензола (Sigma-Aldrich), раствор выдерживался при температуре 45 °С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом не менее 24 часов. После этого раствор фильтровался 0,45 микрометровым фильтром. Приготовленный раствор в количестве 25 мкл капался на подложку, вращающуюся со скоростью 2000 об/мин, и выдерживался при этой скорости более 20 сек для полного испарения растворителя. Затем, аналогично с нанесением PEDOT:PSS, со стороны ИТО удалялась небольшая часть пленки. Алюминиевый электрод толщиной 120 нм наносился термическим напылением.

Пленка серебра толщиной 60 нм наносилась термическим напылением в вакууме на установке, встроенной в перчаточный бокс. Для получения пленок серебра были приготовлены навески AgNO₃ массой 3 мг. Напыление производилось в вакууме ~10⁻⁵ Па со скоростью 0,5 нм/сек.

На последнем этапе подложки отжигались в атмосфере азота при температуре 150°C в течение 15 мин для улучшения кристалличности РЗНТ и качества пленки в целом. После приготовления все образцы хранятся в перчаточном боксе, который защищает их от неконтролируемой деградации. Конструкция органической солнечной ячейки с наночастицами серебра допированные в различные функциональные слои с представлена на рисунке 1.

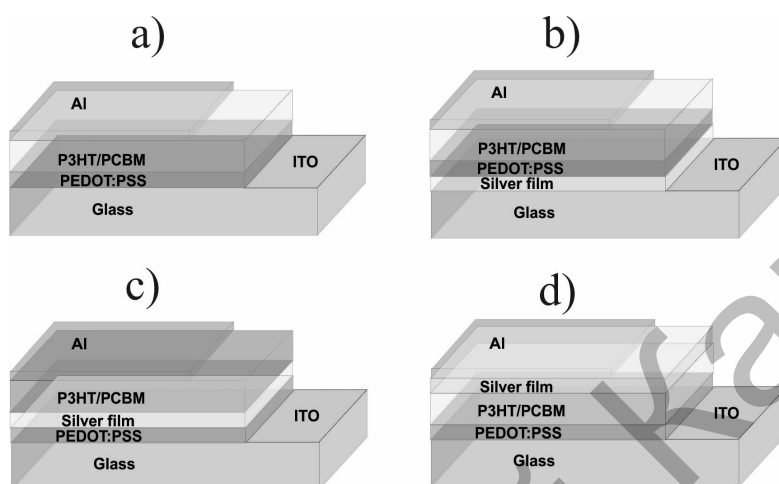


Рисунок 1 – Конструкция органической солнечной ячейки с наночастицами серебра допированные в различные функциональные слои

Вольтамперные характеристики ячеек измеряли при облучении светом со спектром близким к AM1.5 (100 мВт/см²) с использованием солнечного симулятора Photo Emission Tech Inc. Solar Cell IV Measurement. Интенсивность светового потока контролировалась с помощью калиброванного кремниевого диода с известной спектральной характеристикой. Для записи вольтамперных кривых использовали источник–измеритель Keithley 2400. Точность регистрации напряжения холостого хода составляла ± 50 мкВ, тока короткого замыкания ± 10 рА. Точность определения плотности тока короткого замыкания определялась погрешностями измерения площади устройства, которые не превышали 3%.

На рисунке 2 показаны ВАХ органических солнечных ячеек с наночастицами серебра допированные в различные функциональные слои. Измерение вольт–амперных характеристик ячеек проводилось при освещении ячейки со стороны проводящего слоя ITO. Из представленных кривых ВАХ видно, что при добавлении в конструкцию солнечной ячейки наночастиц серебра (кривая 2) увеличивается эффективность преобразования в 1,7 раза. При расположении пленки НЧ серебра между PEDOT/PSS и фотоактивным слоем РЗНТ/РСВМ (кривая 3) наблюдается понижение КПД, примерно, в 1,8 раза. В присутствии НЧ серебра на поверхности фотоактивного слоя РЗНТ/РСВМ (кривая 4) наблюдается дальнейшее понижение КПД ячейки. В таблице 1 представлены основные характеристики полимерных солнечных ячеек с НЧ серебра в различных функциональных слоях.

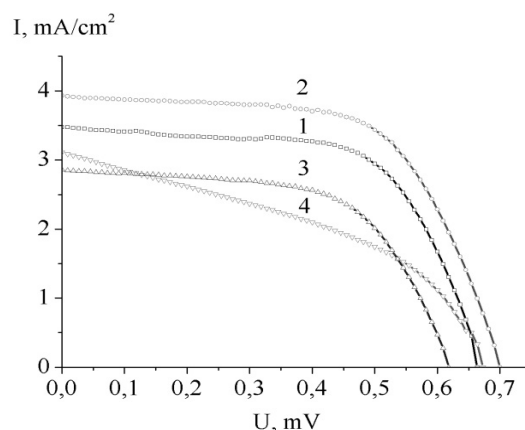


Рисунок 2 – ВАХ органических солнечных ячеек с внедренными НЧ серебра

Таблица 1 – Параметры органических солнечных ячеек в присутствии НЧ серебра

Образец	U_{xx} , mV	I_{k3} , mA	U_{max} , mV	I_{max} , mA	FF	η , %
Без НЧ	0,66	1,1	0,49	0,9	0,63	1,46
ITO -НЧ	0,7	1,78	0,5	1,3	0,56	2,1
PEDOT/PSS - НЧ	0,62	0,9	0,3	0,7	0,55	0,84
P3HT/PCBM - НЧ	0,67	0,92	0,2	0,45	0,52	0,36

Электрон–транспортные свойства солнечной ячейки с объемным гетеропереходом исследовались с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). EIS измерения проводились под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.) на импедансометре Z-500PRO (Elins), амплитуда и диапазон частоты прикладываемого синусоидального сигнала – 10 мВ и 100 кГц – 100 мГц, соответственно. На рисунке 3 показаны годографы импеданса в координатах Найквиста для органических солнечных ячеек с объемным гетеропереходом.

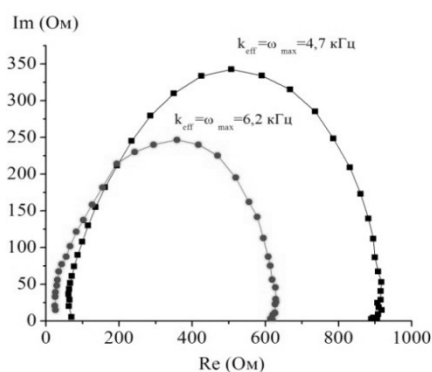


Рисунок 3 – Спектры импеданса органических солнечных ячеек

Из представленных данных видно, что спектр импеданса состоит из несколько окружностей. По методике, описанной в [6, 7], из центральной дуги спектров импеданса были рассчитаны эффективный коэффициент диффузии электронов D_{eff} , эффективная скорость рекомбинации k_{eff} , эффективное время жизни электрона τ_{eff} , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана R_w , сопротивление переноса заряда R_k , связанное с рекомбинацией электрона. Для солнечных ячеек с допированными наночастицами серебра в слоях PEDOT/PSS–НЧ и РЗНТ/PCBM–НЧ спектры импеданса не регистрировались. Это свидетельствует о том, что ячейки имеют низкую эффективность работы. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Электротранспортные параметры органических солнечных ячеек

Температура отжига	D_{eff}	k_{eff} (c^{-1})	τ_{eff} (с)	R_k (Ом)	R_w (Ом)
Без НЧ	$9.9 \cdot 10^{-5}$	4714	0,0002	850	69
ITO -НЧ	$4.7 \cdot 10^{-5}$	6250	0,00016	600	26

Из табличных данных видно, что сопротивление электронному транспорту в солнечных ячейках в отсутствие НЧ серебра (R_w) выше, чем в солнечных ячейках с НЧ серебра.

Таким образом, значительное увеличение КПД наблюдается у солнечной ячейки, в которой содержится наночастицы серебра в слоях ITO-НЧ, допирование наночастиц серебра в функциональные слой PEDOT/PSS и РЗНТ/PCBM приводит к уменьшению преобразование солнечной энергии в электрическую. Причины изменений ВАХ в пленках PEDOT/PSS–НЧ и РЗНТ/PCBM–НЧ не установлены и требуют проведения дальнейших исследований.

Литература

1. Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007. – 248 p.
2. Margueritat J., Gonzalo J., Afonso C.N., Mlayah A., Murray D.B., Saviot L., Surface Plasmons and Vibrations of Self-Assembled Silver Nanocolumns // *Nano Lett.* – 2006. – 6 (9). – P. 2037–2042.
3. Gao H., Henzie J., Odom T.W., Direct Evidence for Surface Plasmon-Mediated Enhanced Light Transmission through Metallic Nanohole Arrays // *Nano Lett.* – 2006. – 6 (9). – P. 2104–2108.
4. Mihalcea C., Buchel D., Atoba N., Tominaga J. Improving the efficiency and reducing efficiency roll-off in quantum dot light emitting devices by utilizing plasmonic Au nanoparticles // *J. Mater. Chem. C.* –2013, **1**. – P. 470-476.
5. Kalfagiannis N., Karagiannidis P.G., Pitsalidis C., Panagiotopoulos N.T., Gravalidis C., Kassavetis S., Patsalas P., Logothetidis S. Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells *Solar Energy Materials & Solar Cells* 104 (2012) 165–174.

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