

Общая физика

УДК 538.935:621.315.592

Фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок мезотетрафенилпорфирина и многостенных углеродных нанотрубок

И.А. Наговицын, Т.Т. Гаджиев, А.И. Зубов, Е.В. Заведеев,
В.В. Курилкин, Г.К. Чудинова, Г.Г. Комисаров

Исследованы оптические и фотовольтаические свойства пленок смеси многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и мезотетрафенилпорфирина (ТФП). Использовали МУНТ со следующими параметрами: внешний диаметр 7–15 нм, внутренний диаметр 3–6 нм, длина 0,5–200 мкм. С ростом количества МУНТ в пленке наблюдали падение фотопотенциала и гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения максимума полосы Сорепорфирина на 1–9 нм. Фотопотенциал составляет 4,94, 2,35, 3,23, 1,84, 0,31 мВ при содержании МУНТ в пленке 0, 20, 40, 60, 80 % масс., соответственно.

PACS: 52.77.-j, 52.70.-m, 52.30.-q

Ключевые слова: фотовольтаические преобразователи, тетрафенилпорфирин, углеродные нанотрубки, композитные материалы, спинкоатинг, абсорбционная спектроскопия.

Введение

В современном мире с каждым годом все большие усилия прилагаются к внедрению эффективных и дешевых устройств для производства энергии, использующих возобновляемые источники. Одним из направлений в этой области является разработка преобразователей солнечной энергии. Объемы производства энергии с помощью фотовольтаических преобразователей солнечной энергии ежегодно существенно возрастают. Например, в 2010 г. прирост составил 50 % [1].

Наговицын Илья Анатольевич, ст. научный сотрудник.

Заведеев Евгений Викторович, научный сотрудник.

Чудинова Галина Константиновна, вед. научный сотрудник.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Гаджиев Тагир Тайибович, аспирант.

Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики.

Россия, 119454, Москва, Проспект Вернадского, 78.

Тел.: +7 (916) 401–23–64. E-mail: tegbeg@mail.ru

Комиссаров Геннадий Германович, зав. лабораторией.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4.

Зубов Александр Игоревич, студент.

Курилкин Владимир Васильевич, доцент.

Российский Университет дружбы народов,

Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Статья поступила в редакцию 10 июля 2013 г.

© Наговицын И.А., Гаджиев Т.Т., Зубов А.И., Заведеев Е.В.,
Курилкин В.В., Чудинова Г.К., Комиссаров Г.Г., 2013

Необходимость использования возобновляемых источников энергии стимулировала фундаментальные исследования по созданию преобразователей солнечного излучения на принципах природного фотосинтеза, а также поиск новых фоточувствительных материалов с улучшенными характеристиками, в частности, создание фотоактивных супрамолекулярных систем с эффективной миграцией энергии и электрона между донорными и акцепторными компонентами. Перспективными компонентами таких материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), прежде всего, из-за их фотохимической стабильности и необычных электронных свойств. Например, акцепторные свойства УНТ позволяют получать композитные донорно-акцепторные материалы, в которых ускоряются процессы разделения заряда [2, 3].

В наших исследованиях фотовольтаические преобразователи с использованием пигментированных тетрапиррольными соединениями (ТПС) электродов и водных электролитов рассматриваются как адекватные модели природной фотосинтетической органеллы – хлоропласта [4, 5]. Синтетические ТПС (порфирины, фталоцианины) очень широко применяются при моделировании фотофизических и фотохимических процессов фотосинтеза как аналоги природного пигмента хлорофилла. Донорно-акцепторные пары ТПС и углеродных наноструктур, моделирующих природные процессы передачи электрона в фотосин-

тетической мембране, исследованы, в основном, с использованием фуллеренов [6, 7], но в последнее время все чаще используются и другие типы наноструктур [8].

ТПС могут образовывать прочные нековалентные комплексы с нанотрубками посредством π - π -взаимодействия между ароматическими системами связей порфиринового макроцикла и поверхностью нанотрубки [9]. Нековалентная иммобилизация может быть предпочтительнее ковалентной по той причине, что при этом не разрушается электронная структура нанотрубок [10].

Исследования взаимодействия ТПС и углеродных наноструктур активно проводятся только в последние несколько лет. Структурное многообразие доступных для исследований ТПС и углеродных наночастиц, разнообразие целей исследования и методов приготовления образцов, очевидно, осложняют создание общих моделей изменения характеристик композитного материала при образовании комплексов порфирина с углеродными наноструктурами.

Цель настоящей работы – исследование фотовольтаических и оптических характеристик композитных пленок мезотетрафенилпорфирина (ТФП) и многостенных углеродных нанотрубок, а также определение влияния соотношения компонентов в пленке на величину фотоотклика фотовольтаической ячейки.

Материалы и методы

В данной работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (Sigma) и ТФП (Aldrich) без дополнительной очистки. МУНТ характеризуются следующими параметрами: внешний диаметр 7–15 нм, внутренний диаметр 3–6 нм, длина 0,5–200 мкм. Растворы ТФП готовили в хлороформе для спектроскопии (Uvasol) в концентрации 0,6 мг/мл. Структурная формула ТФП приведена на рис 1. Навеску МУНТ в хлороформе обрабатывали ультразвуком 40 минут на сонификаторе Branson 1510 (частота 42 кГц), после чего растворы МУНТ и ТФП смешивали в различных объёмных соотношениях. Смесь использовали для приготовления пленок сразу после получения и интенсивного перемешивания.

Пленки получали методом спинкоатинга на стеклянных подложках и SnO_2 -оптически прозрачных электродах (SnO_2 -ОПЭ) размером 18x18 мм на установке, собранной в лаборатории на базе центрифуги «Элекон» ЦЛМН-Р10-02. Для центрифуги разработан держатель, на котором подложка фиксировалась ползунками с четырех сторон [11]. При достижении скорости вращения 2000 об/мин на поверхность электрода наносили 50 мкл раствора с помощью микропи-

петки. Вращение продолжалось в течение 2-х минут с момента нанесения раствора.

Фотовольтаические измерения производили в режиме реального времени при сопротивлении нагрузки 10^5 Ом на собранной в лаборатории установке, включающей универсальный вольтметр В7-78/1, подключенный к компьютеру. Электрод SnO_2 -ОПЭ, покрытый композитной пленкой, и хлорсеребряный электрод сравнения находились в двух кюветах, содержащих 0,1М-раствор КСl и связанных соевым мостиком. Для освещения использовался источник белого света с мощностью светового потока 80 мВт/см².

Фотопотенциалом называется разница величины потенциала, регистрируемого при включенном освещении (т.н. световой потенциал), и величины потенциала, регистрируемого при выключенном источнике света (т.н. темновой потенциал). Блок-схема установки приведена в [11].

Незначительные отклонения в методиках приготовления проводящих подложек и их очистки могут приводить к значительным величинам разброса данных. Так, разброс величин фотопотенциала (ФП) может варьироваться от 35 до 400 % [12]. Приоритетным в настоящей работе являлось исследование изменений фотоотклика при изменении состава пигментированной пленки. Поэтому из имеющегося набора SnO_2 -ОПЭ отбирали те, для которых разброс величин ФП для многокомпонентной пленки ТФП составлял не более 25 %. Величины ФП для каждого соотношения концентраций ТФП-МУНТ усредняли по результатам измерений четырех однотипных образцов.

Измерения спектральных характеристик пленок производили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800.

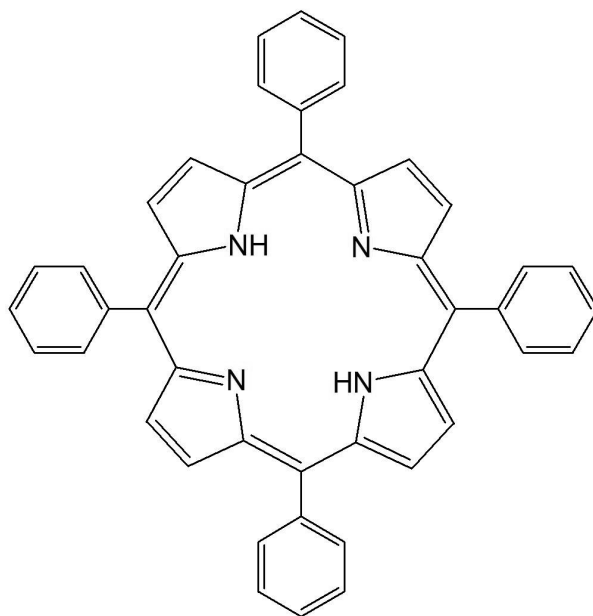


Рис. 1. Структурная формула ТФП

Оценку равномерности рельефа поверхности осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (НТ-МДТ, Россия). В данном случае пленки готовили при соотношении ТФП:МУНТ = 1:1 и скорости вращения подложки 2500 об/мин.

Результаты и обсуждение

В неполярных средах или разбавленных растворах в органических растворителях порфирин может находиться в мономерном состоянии. При образовании пленки происходит агрегация порфиринов, при этом общим явлением является батохромный сдвиг спектров поглощения порфиринов в пленках по сравнению со спектрами в растворах. Например, в пленках Ленгмюра величина сдвига максимума полосы Соре производных тритолилпорфирина составляет 16–24 нм [13] или 10–25 нм [14] и зависит от структуры порфирина, условий формирования пленки и природы подложки: на кварцевых подложках для пленок ТФП сдвиг составляет 19 нм ($\lambda_{\max \text{ Соре}} = 437 \text{ нм}$) [15]. При этом ослабление взаимодействия вследствие изменения взаиморасположения молекул и увеличения межмолекулярных расстояний приводит к уменьшению величины батохромного сдвига. Так, в [16] при увеличении количества алифатических заместителей $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$ нитрофенил-амидофенил-замещенного порфирина с 1–2 до 3–4 величина батохромного сдвига уменьшается с 13 до 7 нм.

Спектры поглощения пленок ТФП и его смесей с МУНТ приведены на рис. 2. Максимум полосы Соре ТФП в разбавленном растворе хлороформа наблюдается при 418 нм (спектр приведен в [11]). В пленках на $\text{SnO}_2\text{-ОПЭ}$ максимум полосы Соре располагается при 430, 429, 428, 425 и 421 нм при содержании МУНТ в смесях ТФП:МУНТ 0, 20, 40, 60 и 80 масс.%, соответственно. Положение полос зависит от природы подложки: на стеклянной подложке $\lambda_{\max \text{ Соре}} = 436 \text{ нм}$. Во вторых производных спектров поглощения пленок

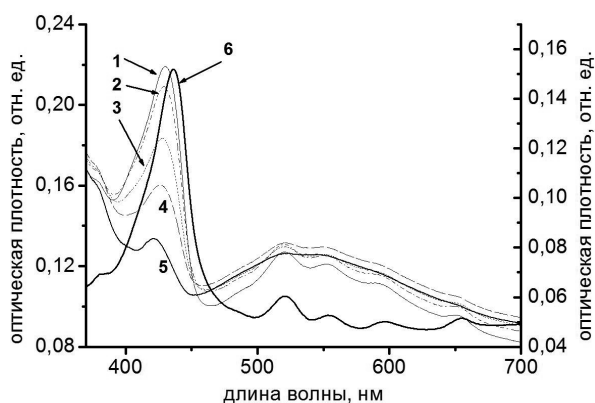


Рис. 2. Спектры поглощения пленок ТФП и его смесей с МУНТ.

на $\text{SnO}_2\text{-ОПЭ}$ (не показаны) в области полосы Соре наблюдали два максимума:

1) максимум, приблизительно соответствующий положению полосы Соре в разбавленном растворе, смещающийся с 417 до 408 нм при увеличении содержания МУНТ от 0 до 80%,

2) максимум при 449–447 нм, по-видимому, соответствующий агрегированной форме ТФП. Сдвиг максимума с 417 до 408 нм, можно объяснить, вероятно, образованием комплексов ТФП-МУНТ. Таким образом, наблюдаемый с увеличением количества МУНТ в пленке гипсохромный сдвиг максимума полосы Соре на 1–9 нм, может быть объяснен как увеличением количества мономерной формы ТФП, так и образованием неагрегированной формы ТФП, находящейся в комплексе с МУНТ.

Зависимость величины фотопотенциала (ФП) от соотношения компонентов в пленке нелинейна (рис. 3, кривая 1). ФП однокомпонентных пленок МУНТ имеет отрицательный знак и близок к величине ФП очищенного $\text{SnO}_2\text{-ОПЭ}$, составляя в среднем $-0,06 \text{ мВ}$. Сравнение зависимостей оптической плотности в максимуме полосы Соре (рис. 3, кривая 3) и ФП (рис. 3, кривые 1, 2) от состава пленки показывает, что изменение величины ФП зависит не только от уменьшения количества порфирина в пленке. По сравнению с ФП однокомпонентных пленок ТФП в пленках смеси при содержании МУНТ 80 % наблюдается падение величины ФП, приблизительно, в 16 раз, в то время как оптическая плотность падает в 5,4 раза.

Основной механизм образования свободных носителей заряда – поверхностная дезактивация генерируемых под действием света в объеме пленки синглетных экситонов на границе фаз

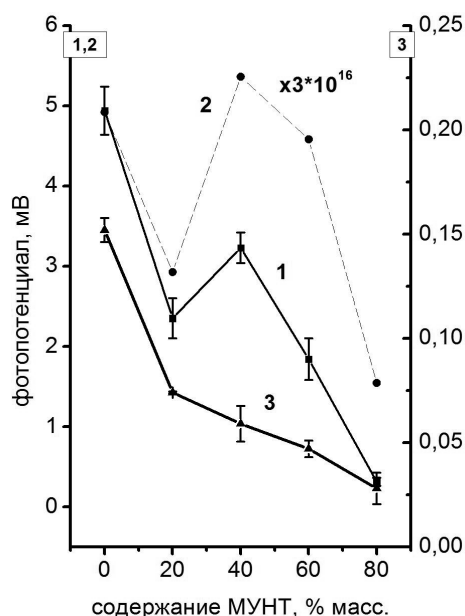


Рис. 3. Зависимость величины фотопотенциала от соотношения компонентов в пленке.

пигмент–электролит с захватом электрона акцептором на поверхности пленки [17]. Значительное падение ФП с ростом количества МУНТ в пленке позволяет предположить, во-первых, увеличение эффективности дезактивации экситонов в толще пленке, и, во-вторых, увеличение фотоэлектрохимически неактивного поглощения света нанотрубками.

Расчет величины фотоотклика на одну молекулу порфирина (рис. 3, кривая 2) показывает падение ФП в 3,2 раза при 80%–содержании МУНТ в пленке, а при 60%–содержании МУНТ – увеличение ФП в 1,09 раза. Таким образом, неактивное поглощение вносит основной вклад в падение ФП. Дополнительно был проведен эксперимент по формированию двухслойной пленки. Нанесение на поверхность пленки ТФП на SnO₂-ОПЭ водной суспензии МУНТ (0,6 мг/мл) со стеариновой кислотой приводит к падению ФП на 26 %.

При соотношении ТФП: МУНТ = 3 : 2 наблюдается максимум ФП (рис. 3). При этом уменьшение ФП по сравнению с ФП пленок ТФП происходит в 1,5 раза, тогда как падение оптической плотности происходит в 2,6 раза. Увеличение ФП при соотношении ТФП: МУНТ = 3 : 2, видимо, соответствует увеличению квантового выхода фотохимических процессов, происходящему с ростом количества мономерной формы порфирина при общем количестве порфирина в пленке, обеспечивающем достаточное поглощение света.

Близкая по форме зависимость ФП от соотношения компонентов была получена нами ранее для смесей β-каротина и липида, где при общем падении ФП с ростом количества липида в пленке наблюдали максимум, соответствующий 50–60 % β-каротина [18]. Другим фактором, увеличивающим эффективность фотон–электронной конверсии, кроме возрастания количества мономерной формы, является упорядоченность пленки в целом. Путем математического моделирования было показано, что при миграции энергии в фотосинтетической мембране вероятность захвата энергии ловушкой может изменяться в несколько раз при изменении взаимной ориентации диполей молекул хлорофилла, причем оптимальным соотношением количества взаимно ориентированных молекул хлорофилла и хаотически расположенных составляет 3: 2 [19].

Проведена оценка равномерности поверхности пленки методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 3). На поверхности пленки различима сетчатая структура, ширина элементов которой в среднем значительно превышает диаметр отдельных МУНТ и составляет в среднем 50–100 нм. Результаты АСМ-исследований не противо-

речат литературным данным. Условия приготовления пленок, очевидно, не позволяют получать слои с равномерно распределенными отдельными МУНТ вследствие хорошо известной из литературы склонности углеродных наноструктур к агрегации, приводящей к образованию «жгутов» [20, 21]. Отметим также, что при адсорбции на поверхности твердой подложки возможна радиальная деформация нанотрубок и, как следствие, увеличение их ширины [22]. В ряде случаев при проведении АСМ-исследований ширина нанотрубки может превышать ее высоту на подложке на порядок [20]. Образование комплексов МУНТ с ТФП также приводит к увеличению размеров наблюдаемых агрегатов.

Заключение

Впервые исследованы оптические и фотовольтаические свойства пленок, полученных методом спинкоатинга, смеси многостенных углеродных нанотрубок и мезотетрафенилпорфирина при различных соотношениях компонентов. При массовом соотношении порфирина и нанотрубок 3: 2 наблюдали максимум фотопотенциала, величина которого (при пересчете на одну молекулу порфирина) на 9 % превышает фотопотенциал однокомпонентных пленок порфирина. Взаимодействие порфирина с нанотрубками при увеличении концентрации нанотрубок в пленке приводит к гипсохромному смещению полосы Core на 1–9 нм, что может свидетельствовать об увеличении количества мономеров порфирина.

Работа поддержана проектом МНТЦ № 3910.

Литература

1. Edoff M. // *Ambio*. 2012. V. 41. P. 112
2. Chen H.Y., Hou J.H., Zhang S.Q., et al. // *Nat. Photonics*. 2009. V. 3. P. 649
3. Stranks S.D., Weisspfennig C., Parkinson P., et al. // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 66
4. Комиссаров Г.Г., Шумов Ю.С., Борисевич Ю.Е // *ДАН СССР*. 1969. Т. 187. № 3. С. 670
5. Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход — М.: Едиториал УРСС, 2006.
6. D'Souza F., Smith P.M., Zandler M.E., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126 (25). P. 7898
7. Megiatto J.D., Spencer Jr. R., Schuster D.I. // *Org. Lett.* 2009. V. 11 (18). P. 4152
8. Umeyama T., Imahori H. // *J. Phys. Chem. C*, 2013. V. 117 (7). P. 3195
9. Stranks S.D., Sprafke J.K., Anderson H.L., Nicholas R.J. // *ACS NANO*. 2011. V. 5. No. 3. P. 2307
10. Hecht D.S., Ramirez R.J.A., Briman M., et al. // *Nano Lett.*, 2006. V. 6. No. 9. P. 2031

11. Гаджиев Т.Т., Наговицын И.А., Чудинова Г.К. // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 29
12. Илатовский В.А., Синько Г., Птицын Г.А., Комиссаров Г.Г. Структурная сенсбилизация пигментных пленок при образовании наноразмерных монокристаллических кластеров // Динамика химических и биологических процессов, XXI век.— М. : Книга по требованию, 2012
13. Bardwell J., Bolton J.R. // Photochem. Photobiol. 1984/ V. 39. No. 6. P. 735
14. Zhang Z., Verma A.L., Nakashima K., et al. // Langmuir, 1997. V. 13 (21). P. 5726
15. Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Щербаков Д.Ю. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2005. № 4. С. 15
16. Chou H., Chen C.— T., Stork K.F., et al. // J. Phys. Chem., 1994. V. 98. P. 383
17. Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. Преобразование солнечной энергии в фотоэлектрохимических элементах на основе органических полупроводников в импульсном режиме // Динамика химических и биологических процессов, XXI век /— М. : Книга по требованию, 2012
18. Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Савранский В.В., Комиссаров Г.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 4. С. 646
19. Авакянц Г.С., Комиссаров Г.Г. // ЖФХ, 2003. Т. 77. № 8. С. 1516
20. Мазуренко С.Н., Неволин В.К. Нанотехнологии в электронике -М.: Техносфера, 2005.
21. Wei L., Li L.— J., Chan-Park M. B., et al. // J. Phys. Chem. C, 2010. V. 114 (14). P. 6704
22. Hertel T., Walkup R.E., Avouris P. // Physical Review B, 1998-II. V. 58. No. 20. P. 870

Photovoltaic and optical properties of composite films of mesotetraphenylporphyrin and multiwall carbon nanotubes

I.A. Nagovitsyn¹, T.T. Gadzhiev², A.I. Zubov³, E.V. Zavedeev¹,
V.V. Kurilkin³, G.K. Chudinova¹, G.G. Komissarov⁴

¹A.M. Prokhorov General Physics Institute, RAS
38 Vavilova str., 38, building 5, Moscow, 119991, Russia

²Moscow State University of Radioengineering, Electronics and Automation
78 Vernadsky prospect, Moscow, 119454, Russia
E-mail: tegbeg@mail.ru

³Peoples' Friendship University of Russia
6 Miklukho-Maklaya str., Moscow, 117198, Russia.

⁴N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS
4 Kosygin str., Moscow, 119991, Russia

Optical and photovoltaic properties of films of mixture multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and mesotetraphenylporphyrin (TPP) had been investigated. MWCNT with outer diameter 7–15 nm, inner diameter 3–6 nm, length 0.5–200 nm was used. With increasing of MWCNT quantity in film the decreasing of photovoltage value and Soret band hypsochromic shift in absorption spectra by 1–9 nm was observed. Photovoltage values were equal 4.94, 2.35, 3.23, 1.84, 0.31 mV when MWCNT quantity in films constituted 0, 20, 40, 60, 80 % mass. correspondingly.

PACS: 78.67.Sc, 78.66.Sq, 88.40.jr.

Keywords: photovoltaic devices, tetraphenylporphyrin, carbon nanotubes, composite materials, spincoating, absorption spectroscopy.

Bibliography — 22 references

Received July 10, 2013