

УДК 538.935:621.315.592

Фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и графена

Т. Т. Гаджиев, И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова

Исследованы фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (TRP) и графена (Gr), полученных методом спин-коатинга. Проведено измерение фотопотенциала (ФП) пленок в зависимости от массового соотношения TRP и Gr в их составе. Для пленок TRP наблюдали ФП 1,39 мВ; при массовых соотношениях 4:1, 3:2, 2:3, 1:4 для пленок TRP:Gr ФП составлял 1,89; 1,29; 3,0 и 1,51 мВ, соответственно. Гипсохромный сдвиг в полосе Core относительно значения для монокомпонентной пленки TRP составлял 0,5; 3,5; 3,0 и 6,5 нм, соответственно.

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

Ключевые слова: тетрафенилпорфирин, графен, фотовольтаика, спин-коатинг, углеродные наноструктуры, тетрапиррольные соединения, композитные материалы.

Введение

Одной из целей создания композитов на основе углеродных наноструктур является получение материалов с характеристиками, улучшенными по сравнению с характеристиками отдельных материалов. Это могут быть новые химические и физические свойства, такие как улучшенная тепло- и электропроводность, улучшенные оптические или механические характеристики [1].

Графен в последние несколько лет привлекает к себе большое внимание исследователей благодаря своим уникальным электрическим, оптическим и механическим свойствам [2—4]. Подобно углеродным нанотрубкам, он способен образовывать стабильные комплексы с органическими молекулами и полимерами посредством π -сопряжения и слабого ван-дер-ваальсовского взаимодействия [5—8].

Идеальный (бездефектный) графен представляет собой монослой атомов углерода, уложенных в гексагональную структуру. Исследование отдельных листов графена посредством просвечивающей электронной микроскопии показало, что эти листы не являются идеально плоскими, а демонстрируют микрорельеф с поперечными деформациями поряд-

ка 1 нм [9]. Уникальные свойства графена способствовали его применению в самых разных областях науки и техники. В резонансной рамановской спектроскопии он используется в качестве подложки для тушения флуоресценции, мешающей получать резонансные рамановские спектры флуоресцирующих молекул при низких концентрациях [10]. Графен используется как функциональный элемент в приборах молекулярной электроники [11, 12], при создании ячеек для преобразования солнечной энергии [13—20], а также при создании химических и биологических сенсоров благодаря его высокой двумерной проводимости и большой площади поверхности [21—25].

Чрезвычайно перспективными являются исследования свойств композитных материалов, включающих углеродные наноструктуры и тетрапиррольные соединения (порфирины и фталоцианины). Продемонстрирована возможность увеличения фотоотклика в композитных пленках Ленгмюра—Шефера, содержащих тетрапиррольные соединения и углеродные наноструктуры (многостенные углеродные нанотрубки и графеноподобные углеродные нановолокна) [26—30]. Композитные системы порфирин—графен используются как модифицированные электроды стока и истока в униполярном полевом транзисторе для повышения барьера инжекции электронов и понижения барьера инжекции дырок [12]. Создаются графеноподобные системы, например, порфирины, ковалентно связанные с полициклическими ароматическими углеводородами, которые могут рассматриваться как содержащие гетероатомы молекулярное подобие графена [12].

В данной работе впервые исследованы фотовольтаические и оптические свойства композитных тонких пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфи-

Гаджиев Тагир Тайибович, аспирант.
Московский государственный университет радиотехники, электроники и автоматики.
Россия, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78.
Тел. 8 (916) 401-23-64. E-mail: tegbeg@mail.ru
Наговицын Илья Анатольевич, старший научный сотрудник.
Чудинова Галина Константиновна, ведущий научный сотрудник.
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Статья поступила в редакцию 10 июля 2012 г.

© Гаджиев Т. Т., Наговицын И. А., Чудинова Г. К., 2012

рина и графена. Для приготовления пленок на полупроводниковых электродах использован метод спин-коатинга, который является одним из наиболее дешевых и эффективных способов получения тонких слоев. Цель работы — поиск условий и выявление механизмов сенсбилизации фотоотклика композитных пленок по сравнению с однокомпонентными пленками тетрапиррольных соединений.

Материалы и методы

Растворы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (Aldrich) готовили в хлороформе в концентрации 0,6 мг/мл. Навеску графена (предоставлен Л. Д. Качевой, ИНЭОС РАН) в хлороформе диспергировали 40 мин на сонификаторе Branson 1510 (частота 42 кГц), после чего растворы графена и порфирина смешивали в объемных соотношениях 4:1, 3:2, 2:3, 1:4. Нанесение пленок производили сразу после получения смеси, которая перед нанесением интенсивно перемешивалась.

Композитные пленки получали методом спин-коатинга. Нанесение пленок на предварительно очищенные SnO_2 -оптически прозрачные электроды (SnO_2 -ОПЭ) размером 18×18 мм производили на установке, собранной в лаборатории на базе центрифуги "Элекон" ЦЛМН-Р10-02. Для центрифуги был разработан держатель, на котором SnO_2 -ОПЭ фиксировался ползунками с четырех сторон. При достижении скорости вращения 1500 об/мин на поверхность электрода наносили 50 мкл раствора с помощью микропипетки. Вращение электродов продолжалось в течение двух минут с момента нанесения.

Фотовольтаические измерения производили в режиме реального времени при сопротивлении нагрузки 10^5 Ом на собранной в лаборатории установке (рис. 1), включающей универсальный вольтметр В7-78/1, подключенный к компьютеру. Электрод типа SnO_2 -ОПЭ, покрытый композитной пленкой, и хлорсеребряный электрод сравнения находились в двух кюветках, содержащих 0,1М-раствор KCl и связанных солевым мостиком. Для освещения использовался источник белого света с интенсивностью светового потока 80 мВт/см^2 . Фотопотенциалом называется разность величины потенциала, регистрируемого при включенном освещении (светового потенциала), и величины потенциала, регистрируемого при выключенном источнике света (темнового потенциала).

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

Результаты измерений усреднены в серии из трех образцов для каждого соотношения компонентов в составе пленки.

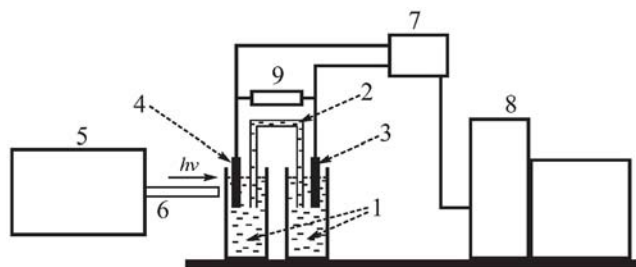


Рис. 1. Блок-схема установки для проведения фотовольтаических измерений:

- 1 — кюветки, заполненные электролитом; 2 — солевой мостик; 3 — электрод сравнения; 4 — полупроводниковый электрод, покрытый композитной пленкой фотоактивного вещества; 5 — источник белого света; 6 — световодный жгут; 7 — универсальный вольтметр В7-78/1; 8 — компьютер; 9 — магазин сопротивлений

Результаты и обсуждение

Механизм фотовольтаического эффекта в пленках тетрапиррольных соединений объясняется следующим образом. Экситон, образующийся в пигментном слое при поглощении кванта света, мигрирует к поверхности раздела пигмент—электролит, где распадается на электрон и дырку. Адсорбированный на поверхности пигмента окислитель захватывает электрон, а дырка путем эстафетного переноса достигает поверхности электрода и вызывает появление положительного потенциала. В случае присутствия в электролите восстановителей они могут вызвать нейтрализацию дырок, что приведет к уменьшению фотопотенциала. В случае инъекции в пигментную пленку электронов из электролита фотопотенциал становится отрицательным [31]. Распад экситонов происходит на структурных дефектах фотоактивного слоя, каковыми являются включения наночастиц [32] и граница раздела порфирина—электролит. Стимулирование распада экситонов включениями наночастиц графена может приводить к увеличению фотопотенциала.

Изменение ФП в зависимости от состава композитной пленки приведено на рис. 2 (кривая 1). Для пленок ТРР наблюдали ФП величиной 1,39 мВ, для пленок ТРР:Gr — 1,89, 1,29, 3,0 и 1,51 мВ при массовых соотношениях 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, соответственно, т. е. по сравнению с ФП пленок ТРР в композитных пленках ФП возрастает на 36, 117 и 9 % при соотношениях ТРР:Gr 4:1, 2:3, 1:4, соответственно; при соотношении ТРР:Gr 3:2 ФП снижается на 7 %. При соотношении графена и порфирина в составе пленки 3:2 наблюдается максимальное, а именно, двукратное увеличение фотопотенциала, по сравнению с однокомпонентными пленками порфирина.

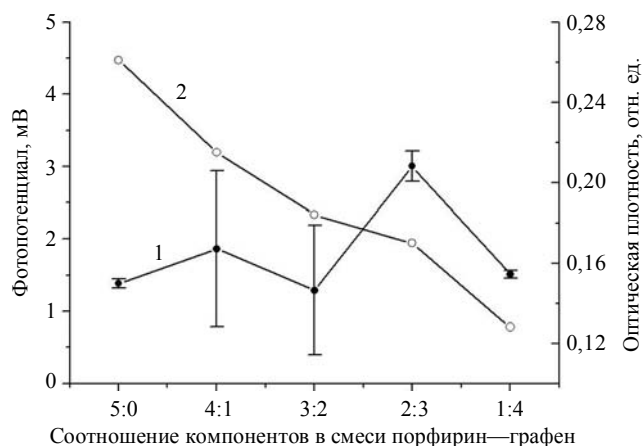


Рис. 2. Изменение фотопотенциала (1) и оптической плотности в максимуме полосы Соре (2) пленок TPP при увеличении количества графена на SnO₂-ОПЭ

Сравнение кривых 1 и 2 (см. рис. 2) дает представление о сенсibilизации ФП в композитных пленках. Так, при снижении концентрации TPP на 20—80 %, а также при уменьшении оптической плотности в максимуме полосы Соре на 18—51 % в видимом диапазоне спектра наблюдали увеличение ФП на 9—117 %, как видно из рис. 2.

Средняя оптическая плотность порфирина в максимуме полосы Соре в пленках приведена на рис. 2 (кривая 2). Зависимость отражает уменьшение концентрации порфирина, и при пятикратном уменьшении его концентрации в пленке оптическая плотность снижается на 49 % (собственное поглощение графена не учитывали).

Спектры поглощения пленок TPP и композитных пленок TPP:Gr приведены на рис. 3. Максимумы поглощения порфирина в полосе Соре располагаются при 432, 431, 428, 429 и 425 нм при соотношениях TPP:Gr: 5:0, 4:1, 3:2, 2:3 и 1:4, соответственно, т. е. с увеличением массовой доли графена в составе композитных пленок наблюдается возрастание величины гипсохромного сдвига, которая составляет 1, 4, 3 и 7 нм.

Максимум полосы Соре в спектре раствора мономера TPP располагается при 418 нм (спектр 1, рис. 3), и при образовании пленки наблюдали bathochromic смещение спектров TPP (спектры 2—6, рис. 3). Bathochromic смещение спектров порфиринов в пленках относительно их спектров в растворах представляет собой обычное явление [33] и происходит вследствие образования агрегатов и микрокристаллов, а также изменения агрегатного состояния и полярности окружения [34, 35]. Например, в пленках Ленгмюра—Шефера на кварцевых подложках максимум полосы Соре TPP располагается при 437 нм [36]. Таким образом, гипсохромный сдвиг, происходящий в композитных пленках с увеличением концентрации графена, может быть обусловлен увеличением количе-

ства мономерной формы порфирина. Известно, что квантовый выход фотохимических процессов при образовании агрегатов красителей снижается [37], следовательно, увеличение количества мономерной формы TPP может привести к увеличению квантового выхода фототока [38] и величины ФП. На рис. 4 приведена схема предполагаемых изменений структуры композитной пленки при избытке и недостатке графена.

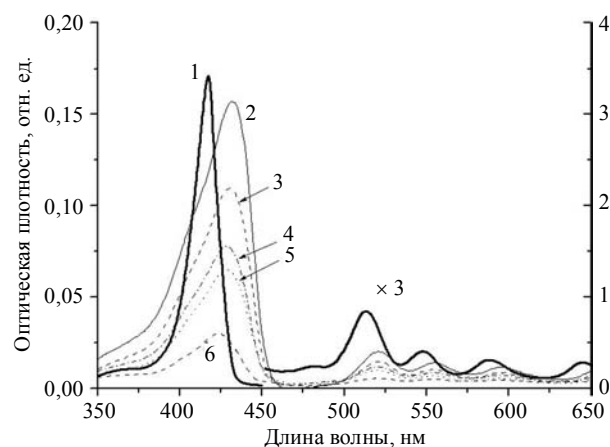


Рис. 3. Спектры поглощения TPP в растворе хлороформа 10⁻⁵ М (1, правая ось ординат). Спектры поглощения пленок TPP (2, левая ось ординат) и композитных пленок TPP:Gr (3 — 6, левая ось ординат) на SnO₂-ОПЭ. TPP:Gr = 4:1 (3), TPP:Gr = 3:2 (4), TPP:Gr = 2:3 (5), TPP:Gr = 1:4 (6)

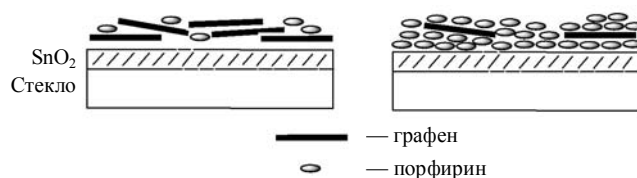


Рис. 4. Характер покрытия частиц графена молекулами порфирина в пленке на SnO₂-ОПЭ.

Слева — избыток графена, низкая степень покрытия графена порфирином, присутствуют мономеры порфирина; справа — избыток порфирина, двустороннее покрытие графена, порфирин в виде агрегатов

Кроме количественного соотношения мономерной и агрегированной форм красителя, другим фактором, способным влиять на отклик фотовольтаических систем, является толщина пленки. Известно, что существует оптимальная толщина пленки, где фотоотклик максимален [39—42]. Эта толщина пленки, где дезактивация экситона происходит преимущественно на поверхности раздела пигмент—электролит, а не в толще пигментированного слоя. Можно предположить уменьшение толщины пленки вследствие уменьшения количества агрегированной формы TPP в присутствии графена.

Заключение

Таким образом, в композитных пленках TRP:Gr продемонстрирована возможность сенсibilизации фотоотклика, по сравнению с однокомпонентными пленками порфирина, с увеличением значения фотопотенциала более чем в 2 раза. Увеличение ФП с ростом концентрации графена в пленке может быть обусловлено: увеличением квантового выхода фотохимических процессов при увеличении количества мономерной формы порфирина, увеличением поверхностной концентрации дефектов, способствующих распаду экситонов, вкладом собственной проводимости графена. Полученные результаты могут быть использованы при разработке нанокompозитных преобразователей солнечной энергии.

Работа поддержана проектом МНТЦ № 3910.

Литература

- Hatchett D. W., Josowicz M. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 746.
- Geim A. K., Novoselov K. S. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183.
- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
- Balaban A. T., Klein D. J. // Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19123.
- Alvaro M., Aprile C., Ferrer B., Garcia H. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5647.
- Guldi D. M., Rahman A., Sgobba V., Ehli C. // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 471.
- Martin R., Alvaro M., Garcia H. // Curr. Org. Chem. 2011. V. 15. P. 1120.
- Robel I., Bunker B. A., Kamat P. V. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 2458.
- Meyer J. C., Geim A. K., Katsnelson M. I. et al. // Nature. 2007. V. 446. P. 60.
- Liming Xie, Xi Ling, Yuan Fang et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 9890.
- Seminario J. M., Yan L., Ma Y. // Proc. IEEE. 2005. V. 93. P. 1753.
- Chengliang Wang, Huanli Dong, Wenping Hu et al. // Chem. Rev. In Chemical Reviews. 2011. V. 112. No. 4. P. 2208.
- Hyonkwang Choi, Hyunkook Kim, Sookhyun Hwang et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011. V. 95. P. 323.
- Guo C. X., Yang H. B., Sheng Z. M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 3014.
- Huang X., Qi X. Y., Huang Y. Z. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 6196.
- Liu H. T., Ryu S. M., Chen Z. Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 17099.
- Xiong Z. G., Zhang L. L., Zhao X. S. // Chem. — Eur. J. 2011. V. 17. P. 2428.
- Wu J., Becerril H. A., Bao Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 263302.
- Liu Q., Liu Z., Zhang X. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 1.
- Liu Z. F., Liu Q., Huang Y. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3924.
- Srivastava R. K., Srivastava S., Narayanan T. N. et al. // ASC Nano. 2012. V. 6. No. 1. P. 168.
- Heller D. A., Jeng E. S., Yeung T. K. et al. // Science. 2006. V. 311. P. 508.
- Mohanty N., Berry V. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4469.
- Shan C. S., Yang H. F., Song J. F. et al. // Anal. Chem. 2009. V. 81. P. 2378.
- Chen Y., Vedala H., Kotchey G. P. et al. // ASC Nano. 2012. V. 6. No. 1. P. 760.
- Щербаков Д. Ю., Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Комиссаров Г. Г. // XI Междунар. конф. "Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы". — Ульяновск: УлГУ, 2009. С. 316.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Квачева Л. Д., Комиссаров Г. Г. // Там же. С. 317.
- Гаджиев Т. Т., Чудинова Г. К., Наговицын И. А. // Тр. III Всерос. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению "наноматериалы". — Рязань, 2010. Т. 2. С. 104.
- Наговицын И. А., Гаджиев Т. Т., Чудинова Г. К., Комиссаров Г. Г. // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Тр. XII Междунар. конф.. — Ульяновск: УлГУ, 2010. С. 227.
- Наговицын И. А., Гаджиев Т. Т., Квачева Л. Д. и др. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Тез. докл. — Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т. 2. С. 461.
- Комиссаров Г. Г. Фотосинтез: физико-химический подход. — М.: Едиториал УРСС, 2006.
- Наноматериалы и методы их исследования. / Под ред. В. С. Гурова, С. П. Вихрова: Учеб. пособие. — Рязань: РГРТУ, 2010. Т. 2.
- Monwald H., Miller A., Stich W. et al. // Thin Solid Films. 1986. V. 141. P. 261.
- Турро Н. Молекулярная фотохимия. — М.: Мир, 1967.
- Фотохимические процессы в слоях. / Под ред. проф. А. В. Ельцова. — Ленинград: Химия, 1978.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Щербаков Д. Ю. и др. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. 2005. № 4. С. 15.
- Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. — Ленинград: Наука, 1967.
- Choudhury B., Weeden A. C., Bolton J. R. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6199.
- Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Комиссаров Г. Г. // ЖФХ. 1978. Т. 52. № 1. С. 126.
- Kerp H. R., Donker H. R., Koehorst B. M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. P. 302.
- Tao Wu, Min Weng, Shen Chen et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1998. V. 118. P. 189.
- Наговицын И. А., Чудинова Г. К., Савранский В. В., Комиссаров Г. Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 4. С. 646.

Photovoltaic and optical properties of composite films of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and graphene

T. T. Gadzhiev

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

I. A. Nagovitsyn, G. K. Chudinova

General Physics Institute named after A. M. Prokhorov, RAS
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia

Photovoltaic and optical properties of composite films of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP) and graphene (Gr) obtained by spincoating method were investigated. Measurements of the photovoltage (PV) depending on the mass ratio of TPP and graphene were carried out. The PV values were 1.89, 1.29, 3.0 and 1.51 mV for TPP:Gr mass ratios of 4:1, 3:2, 2:3, 1:4 correspondingly, and for comparison — 1.39 mV for TPP film. The hypsochromic shift of the Soret band relative to the values for single-component TPP films for TPP:Gr mass ratios of 4:1, 3:2, 2:3, 1:4 was consisted of 0.5, 3.5, 3.0 and 6.5 nm, respectively.

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

Keywords: tetraphenylporphyrin, graphene, photovoltaics, spincoating, carbon nanostructure, tetrapyrrole compounds, composite materials.

Bibliography — 42 references.

Received June 10, 2012