



На правах рукописи

Белов Артем Владимирович

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdS И PbS В КАЧЕСТВЕ
АКЦЕПТОРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛАХ.**

Специальность 02.00.21 - химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

2005

Работа выполнена в ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Кардаш Игорь Ефимович

Научный консультант: Доктор физико-математических наук,
профессор
Франкевич Евгений Леонидович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Кокорин Александр Ильич

Кандидат физико-математических наук
Григорьев Евгений Иванович

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных
материалов им. Ениколопова Н.С. РАН

Защита состоится 27 апреля 2005 г. в 15.00 часов на заседании
Диссертационного совета Д-217.024.01 при Федеральном государственном
унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова» по адресу: 103064, Москва, ул. Воронцово поле,
д. 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ ФГУП «НИФХИ
им. Л.Я. Карпова».

Автореферат разослан 18 марта 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д-217.024.01 кандидат
физико-математических наук



Лакеев С.Г.

2006-4
15434

2182176

3

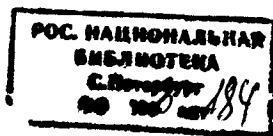
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На протяжении последних пяти лет наноразмерные объекты и материалы на их основе (наноматериалы), которые были объектом повышенного интереса со стороны научного сообщества в течение уже нескольких десятилетий, начали также привлекать все больше и больше внимания высокотехнологичных отраслей промышленности. Наноразмерные структуры, благодаря своим характерным размерам (1-100 нм.) обладают зачастую уникальными свойствами, отличающимися как от свойств изолированных атомов, так и от свойств массивного (объемного) твердого тела. Наибольший интерес представляют наноматериалы на основе металлов и их оксидов, углерода (фуллерены и углеродные нанотрубки), а также полупроводников. Одной из интенсивно развивающихся областей приложениия полупроводниковых наноматериалов является разработка оптоэлектронных устройств, основанных на взаимном преобразовании электрических сигналов в световые, таких, например, как светоиспускающие диоды, оптические сенсоры, лазеры на квантовых точках, фотовольтаические элементы, а в будущем, возможно, и квантовые компьютеры.

Концепция полимерной фотовольтаической ячейки возникла в результате открытия проводящих и полупроводящих свойств сопряженных полимеров. Добиться больших значений выхода свободных носителей заряда можно путем введения в полимер молекул-акцепторов электронов, т.н. «объемный гетеропереход» (bulk-heterojunction solar cell). Наилучших результатов на настоящий момент удалось добиться, используя в качестве акцепторов производные фуллерена C₆₀. Однако, в последнее время крайне актуальной темой исследований является также изучение систем, где акцептором являются неорганические полупроводниковые наночастицы, обладающие высокой стабильностью, хорошими транспортными свойствами и собственным поглощением которое может варьироваться путем изменения размеров наночастиц. Также в такой системе возможно оказывать влияние на морфологию и свойства акцепторной фазы используя процессы самоорганизации наночастиц.

В связи с этим определение зависимости функциональных свойств наноконпозиционных материалов, содержащих полупроводниковые наночастицы от природы и физических параметров (размер, заряд, диполь, и.т.д.) этих частиц, является актуальным для дальнейших исследований и дизайна наноматериалов для фотовольтаики и оптоэлектроники в целом.



Цель исследования

Целью диссертационной работы является определение зависимости эффективности фотовольтаического преобразования в полимерной солнечной ячейке от свойств полупроводниковых наночастиц, образующих акцепторную фазу (в частности сульфида кадмия CdS и сульфида свинца PbS).

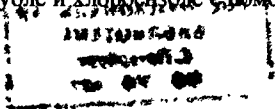
Задачи исследования

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие конкретные задачи:

1. Синтезировать наноразмерные частицы CdS и PbS. Подобрать стабилизаторы, которые позволят получать дисперсии наночастиц в органических растворителях, используемых для получения полимерных пленок.
2. Изготовить образцы полимерных фотовольтаических ячеек на основе нанокomпозиционных пленок сопряженного полимера, содержащих в качестве акцептора наночастицы CdS и PbS.
3. Сравнить эффективность фотовольтаического преобразования энергии в пленках с различной концентрацией и природой акцептора.
4. Определить морфологию фаз донора и акцептора в пленке и распределение наночастиц в зависимости от свойств исходных дисперсий.
5. Установить зависимость эффективности преобразования от морфологии акцепторной фазы.
6. Теоретически показать возможность увеличения эффективности преобразования путем супрамолекулярной организации наночастиц. Определить зависимость степени агрегации и структуры образующихся агрегатов от свойств наночастиц.

Научная новизна и практическая ценность

Результаты, полученные в представленной работе, существенно расширяют современные представления о процессах самоорганизации и агрегации полупроводниковых наночастиц. В работе впервые синтезированы наночастицы сульфидов кадмия и свинца в N-метилпирролидоне, а также получены дисперсии наночастиц CdS (размером 4-5 нм) и PbS (размером 15-20 нм) в толуоле и хлорбензоле с помощью модифицирования гидрофильных



поверхностей наночастиц молекулами стабилизаторов Также впервые определена зависимость эффективности фотовольтаического преобразования в нанокomпозиционных материалах на основе сопряженного полимера поли(2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-п-фениленвинилен) и наночастиц CdS, стабилизированных 1-октантиолом и тиофенолом и PbS, стабилизированных пиридином и от степени агрегации наночастиц акцепторной фазы. Впервые была построена компьютерная модель и промоделирована вероятность агрегация наночастиц в линейные и квазилинейные структуры в зависимости от величины заряда и дипольного момента у наночастиц. Полученные результаты могут быть использованы на практике для дизайна нанокomпозитов с целью оптимизации внутренней морфологии солнечных ячеек для обеспечения максимальной эффективности преобразования солнечной энергии.

На защиту выносятся следующие положения

1. Методы синтеза наноразмерных частиц CdS и PbS с последующей модификацией поверхности для придания им растворимости в толуоле и хлорбензоле.
2. Метод синтеза наночастиц в п-метилпирролидоне без дополнительной стабилизации.
3. Вид и интерпретация зависимостей величины фототока в полимерных нанокomпозиционных материалах от природы и свойств акцепторной фазы, в первую очередь величины межфазной поверхности, (отражающие взаимосвязь функциональности материала и стабилизирующей способности лигандов).
4. Вывод о целесообразности использования процессов самоорганизации НЧ в квазиодномерные цепочечные структуры для формирования более протяженной межфазной поверхности и более эффективного разделения зарядов.
5. Компьютерная модель, описывающая зависимость формы агрегатов, образующихся при самоорганизации наночастиц, от величины их заряда и дипольного момента.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: Международная НТИШК «Молодые Ученые-2003» (Москва, октябрь 2003); «ИНЕОС-50: Современные достижения элементорганической и полимерной химии», (Москва, июнь 2004); 6-th

International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter "EXCON-04", (Краков, Польша, июль 2004)

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи и 3 тезиса докладов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 130 страниц, диссертация содержит 39 рисунков, 3 таблицы. Библиографический список литературы содержит 209 источников.

Совместные исследования

Исследование и моделирование агрегации наночастиц было проведено совместно с группой профессора Н.А. Котова на Факультете химической технологии университета Мичигана (г. Энн Арбор, США). Исследование фотовольтаических свойств нанокompозитов было проведено в Лаборатории экситонных процессов Института энергетических проблем химической физики РАН, Москва.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во введении содержится обоснование актуальности темы, формулируются основные цели и дается краткая характеристика работы. В первой главе дан обзор современных исследований в области синтеза и организации наноразмерных частиц. Приведены основные методы синтеза наноразмерных частиц, а также описаны свойства различных классов наночастиц: металлов, оксидов металлов и полупроводников, указаны методики синтеза и постпрепаративной модификации наночастиц, которые позволяют получать частицы с заданными свойствами (размер, кристаллическая структура, заряд, растворимость и др.). Представлен обзор применения наночастиц как компонентов материалов и устройств в фотонике и оптоэлектронике. Описаны методы, которые используются или могут быть использованы для пространственной организации отдельных частиц. В заключительной части литературного обзора представлено обобщение работ, посвященных компьютерному моделированию свойств и поведения наночастиц.

Во второй главе описан синтез наноразмерных частиц CdS и PbS. В первой части второй главы приводится синтез сульфида кадмия. Благодаря наличию большого количества работ, посвященных изучению зависимости положения максимума поглощения света в НЧ CdS от размеров частиц, возможно просто и быстро определять размер полученных наночастиц из спектров поглощения, не прибегая к электронной микроскопии или другим трудоемким методам. Для получения водных дисперсий наночастиц был выбрана методика, заключающаяся в реакции двух водорастворимых солей-предшественников: ацетата кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии вещества – стабилизатора: тиогликолевой кислоты HSCH_2COOH (ТГК), молекулы которой адсорбируются на поверхности зарождающейся нерастворимой кристаллической фазы и тем самым препятствуют росту кристалла больше определенного критического размера. В данном методе существует возможность влиять на конечный размер наночастиц изменяя концентрацию стабилизатора, соотношение концентраций предшественников или температуру синтеза.

Для увеличения размера наночастиц использовался метод контролируемого роста НЧ в водной среде. При выдерживании дисперсии при температуре 100°C происходит рост частиц, который в любой момент можно остановить, прекратив нагревание. На рисунке 1 представлены спектры поглощения, полученные путем отбора проб в определенные моменты времени на протяжении нагревания. При сравнении максимумов поглощения на этих графиках с литературными данными было выяснено, что размер наночастиц увеличивается от ≤ 2 нм до нагревания, до 4 – 4,5 нм через 45 минут кипячения.

Для изготовления нанокomпозиционных полимерных материалов необходимо получить полупроводниковые наночастицы в таком виде, который позволил бы ввести их в полимерную матрицу. Полимеры, используемые в оптоэлектронных устройствах растворимы в органических растворителях, таких как, например, толуол или хлорбензол. В связи с этим были проведены эксперименты по модификации поверхности наночастиц сульфида кадмия с целью придания им растворимости в толуоле и хлорбензоле. Для получения наночастиц, которые могли бы растворяться в органических растворителях, было использовано два подхода.

1. Синтез в N-метилпирролидоне. На момент написания данной работы не было найдено ни одного упоминания в литературе методики синтеза наночастиц сульфида кадмия (CdS) с использованием в качестве растворителя, а также стабилизатора, N-метилпирролидона (НМП), что позволяет с большой долей вероятности утверждать, что данный подход был впервые реализован в этой работе. Стоит отметить, что в связи с высокой температурой кипения (202°C при обычном давлении) и низкой скоростью

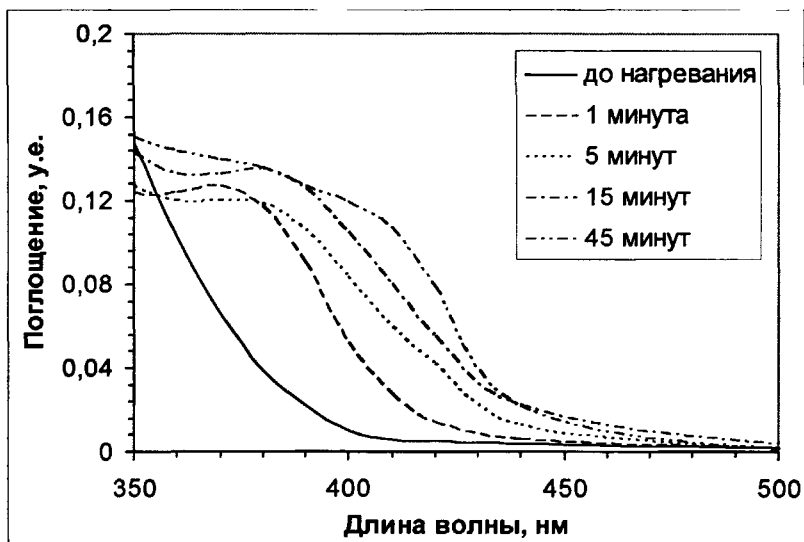


Рисунок 1. Спектры поглощения НЧ CdS при различном времени кипячения исходной дисперсии. Сдвиг области поглощения в направлении больших длин волн свидетельствует о росте наночастиц.

испарения НМП, даже при долговременной сушке в вакууме (2 – 3 часа) не удалось добиться полного удаления НМП из пленок полимерных нанокомпозитов с такими НЧ, в результате чего их фотовольтаическая эффективность была очень низкой. Однако, несмотря на это, данный подход может быть использован в дальнейшем для получения нанокомпозитов с различными полимерами, поскольку НМП является широко используемым растворителем для многих полимеров, таких как производные целлюлозы, полиамиды, полиимиды, полиэфиры, полиуретаны, поликарбонаты, полисульфоны, а также для многих сополимеров. Дополнительным преимуществом является отсутствие в данном методе дополнительных стабилизирующих молекул, адсорбированных на поверхности НЧ, которые могут препятствовать процессам переноса энергии или заряда между частицами или между частицей и полимерной матрицей.

2. Синтез в обратных мицеллах. Суть данного метода заключается в том, что объем, в котором протекает реакция синтеза полупроводникового материала из солей предшественников, ограничен. Для получения реакционных объемов с размерами нанометров используются микроэмульсии, состоящие из обратных мицелл поверхностно-активного

вещества - натриевой соли бис-(2-этилгексил)сульфосукцината, содержащих воду, в гексане. Размер мицелл определяется соотношением объемов водной и органической фазы и концентрацией мицеллообразователя. Образовавшиеся в мицеллах наночастицы могут быть впоследствии модифицированы различными органическими лигандами и выделены из микроэмульсии.

Для выделения НЧ из эмульсии в нее сначала добавлялся стабилизатор, затем при добавлении ацетона частицы выпадали в осадок и выделялись центрифугированием. Полученные наночастицы растворялись в хлорбензоле, толуоле, пиридине и НМП. Размер частиц определялся условиями синтеза, однако после выделения и повторного растворения НЧ наблюдалось увеличение среднего размера и дисперсности частиц по размерам. Для придания наночастицам растворимости в органических растворителях поверхность наночастиц модифицировалась веществами – стабилизаторами. В качестве стабилизаторов использовались: 2-меркаптоэтанол ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1-тиоглицерин ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), тиофенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$) и 1-октантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$). Наиболее хорошими стабилизаторами для CdS, растворимого в толуоле и хлорбензоле, оказались 1-октантиол и тиофенол.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения наночастиц в исходном мицеллярном растворе и после редиспергирования в хлорбензоле. Видно, что максимум полосы поглощения сдвигается в случае 1-октантиола в область больших длин волн приблизительно на 10 нм, а в случае тиофенола на 40 нм по сравнению со спектром исходного раствора, также в случае тиофенола уширение полосы поглощения свидетельствует об увеличении распределения частиц по размерам.

Несмотря на впечатляющие успехи, которых удалось достигнуть в применении наночастиц для создания полимерных нанокомпозиционных солнечных ячеек, эффективности преобразования солнечной энергии, в них пока остаются ниже, чем, например, для системы, где акцептором выступают производные фуллерена. Одной из причин этого является плохая спектральная совместимость областей поглощения этих полупроводников (или полупроводящего полимера) и солнечного света. Для его более полной утилизации в полимерной ячейке необходима спектральная сенсбилизация. Одним из полупроводниковых материалов который вызывает интерес в этой связи является сульфид свинца PbS. В обычном состоянии сульфид свинца является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,4 эВ. Благодаря поглощению в широкой области, включающей большую часть спектра солнечного излучения, наночастицы PbS хорошо подходят для использования в фотовольтаике. Однако, несмотря на это в литературе не

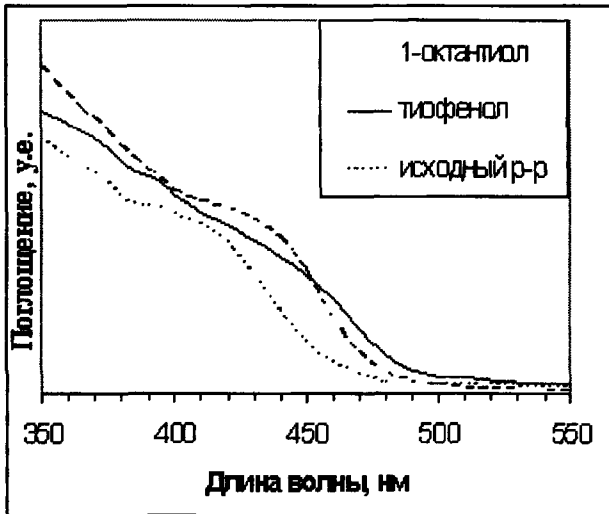


Рисунок 2. Спектры поглощения НЧ CdS, стабилизированных 1-октантиолом и тиофенолом в хлорбензоле и в исходном мицеллярном растворе. Спектры нормализованы.

удалось найти примеров использования этого материала в полимерных нанокomпозиционных солнечных ячейках.

Синтез проводился аналогично описанному для CdS, в качестве стабилизатора также использовалась тиогликолевая кислота, однако, взаимодействие тиола со свинцом гораздо более слабое, чем с кадмием и ТГК не была в состоянии столь же эффективно препятствовать росту и агрегации наночастиц PbS. Если в случае сульфида кадмия существовала возможность изменять размер частиц путем нагревания водной дисперсии, то для PbS нагревание приводило к падению интенсивности поглощения в коротковолновой части спектра, которое свидетельствует о наличии наночастиц, а при более длительном нагревании материал выпадал в осадок.

Синтез сульфида свинца в обратных мицеллах, образованных натриевой солью бис-(2-этилгексил)сульфосукцината в системе вода – гексан проводился так же, как в случае сульфида кадмия. Полученные эмульсии смешивались с веществами-стабилизаторами и оставлялись при интенсивном перемешивании на срок от 1 – 5 часов. Затем частицы осаждались путем добавления ацетона и выделялись центрифугированием. После трехкратной промывки ацетоном они растворялись в толуоле или хлорбензоле. На

рисунке 3 приведен спектр поглощения наночастиц в исходной мицеллярной дисперсии. Он практически идентичен спектру для наночастиц, полученных в водной среде.

Распределение частиц по размерам очень широко, на спектре отсутствуют какие-либо явно выраженные полосы, отвечающие поглощению наночастиц преимущественно одного размера. Бесструктурный характер спектров наночастиц PbS отмечался в большинстве работ, посвященных их получению.

Наиболее эффективным стабилизатором для наночастиц PbS, растворимых в хлорбензоле, оказался пиридин. 1-Октантиол и тиофенол, которые хорошо работали для CdS, оказались менее подходящими в данном случае из-за более слабого взаимодействия тиолов со свинцом. Наночастицы, стабилизированные тиолами хуже растворялись, а дисперсии выпадали в осадок после двух суток хранения в инертной атмосфере. В случае пиридина дисперсии НЧ в хлорбензоле оставались внешне неизменными в течение нескольких месяцев.

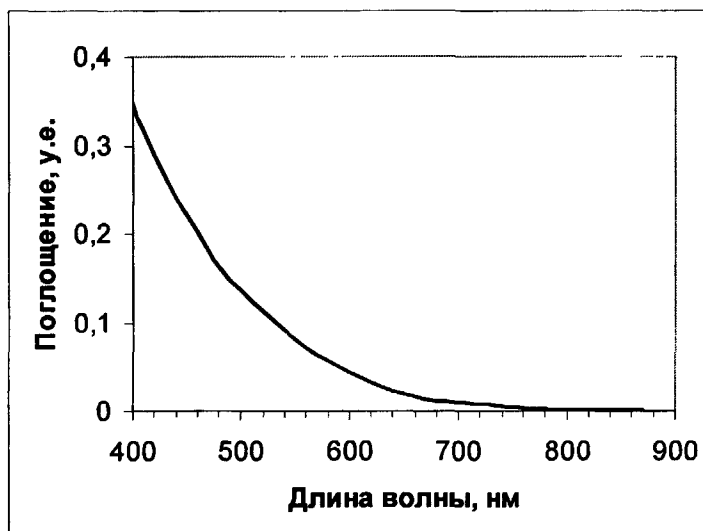


Рисунок 3. Спектр поглощения НЧ PbS, полученных методом синтеза в обратных мицеллах

В результате проделанной работы были получены дисперсии наночастиц полупроводников: сульфидов кадмия и свинца в органических растворителях - толуоле и хлорбензоле. Размер частиц CdS определялся из спектров поглощения путем сравнения положения максимума с литературными данными и составлял 4 – 4,5 нм. Для PbS определение размера подобным образом было невозможно и размер определялся методом просвечивающей электронной микроскопии в наноконпозиционных пленках.

В третьей главе описано исследование фотовольтаических свойств композиционных материалов на основе полученных наночастиц.

В качестве полимерной матрицы для наноконпозиционного материала, содержащего наночастицы, был выбран поли(2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-п-фениленвинилена) (МЕН-PPV). Данный полимер широко применяется в полимерной оптоэлектронике в качестве матрицы при изготовлении прототипов фотовольтаических ячеек и полимерных электролюминесцентных устройств. МЕН PPV обладает относительно высокой дырочной подвижностью для данного класса соединений ($5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Вс}$) и приемлемым поглощением в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$). Полимерные фотовольтаические ячейки были изготовлены в многослойном варианте – «сэндвич». Ячейка состояла из кварцевой подложки размером $10 \times 30 \times 1 \text{ мм}$, покрытой с одной стороны прозрачным проводящим слоем оксида индия и олова (ITO) толщиной около 0.5 мкм . Методом полива из свежеприготовленного раствора полимера с акцептором в хлорбензоле на ITO наносилась наноконпозиционная пленка, а сверху напылялся алюминиевый электрод.

Исследование стационарной фотопроводимости и фотовольтаического эффекта в пленках полимерных наноконпозитов, содержащих CdS и PbS в качестве акцепторов, показало, что при введении акцептора фототок в системе повышался. Значение фототока определялось природой и концентрацией акцептора. Изучение морфологии пленок с помощью просвечивающего электронного микроскопа и сопоставление результатов этого исследования с результатами измерения фотопроводимости ячеек показало наличие корреляции между относительной величиной фототока и степенью агрегации наночастиц в пленке.

В таблице 1 приведены значения эффективности фотовольтаического преобразования для композиционных систем, исследованных в данной работе.

При синтезе наночастиц стабилизаторы выбирались таким образом, чтобы обеспечить им растворимость в органических растворителях. В дополнение, в случае сульфида кадмия предполагалось сравнить влияние алифатического (1-октантиол) и ароматического (тиофенол) стабилизатора на процесс переноса электрона от молекулы полимера к наночастице. Однако,

как оказалось, эффективность разделения зарядов в гораздо большей степени определяется морфологией и площадью межфазной поверхности между донором и акцептором, чем взаимодействием между отдельными молекулами полимера и частицами.

Таблица 1. Внешняя эффективность фотовольтаического преобразования (E_E) для различных изучаемых систем.

Композиционная система	$E_E, 10^{-6} \%$
МЕН-PPV/CdS тиофенол 10%	8,52
МЕН-PPV/CdS 1-октантиол 10%	64,4
МЕН-PPV/PbS 10%	7,36
МЕН-PPV/CdS тиофенол 50%	8,48
МЕН-PPV/CdS 1-октантиол 50%	13,9
МЕН-PPV/PbS 50%	262
МЕН-PPV/CdS тиофенол 75%	3,26
МЕН-PPV/CdS 1-октантиол 75%	4,31
МЕН-PPV/PbS 75%	1,39

На рисунке 4А представлена микрофотография нанокomпозиционной пленки, содержащей 10% масс наночастиц CdS, стабилизированных 1-октантиолом. Как видно из рисунка, распределение частиц в пленке достаточно равномерно, что можно объяснить хорошей стабилизацией НЧ 1-октантиолом. Такая морфология обеспечивает наличие развитой межфазной поверхности между полимером - донором и наночастицами - акцептором, что положительно влияет на эффективность разделения зарядов в системе и величину фототока в ячейке. При увеличении количества акцептора в пленке агрегация частиц усиливается, что приводит к образованию более крупных агрегатов. Несмотря на рост содержания акцептора, межфазная поверхность уменьшается, что, как видно из таблицы 1, приводит к уменьшению величины фототока в пленке при увеличении содержания наночастиц CdS.

В случае использования в качестве стабилизатора для НЧ CdS тиофенола процессы агрегации и фазового разделения в пленках проходят

гораздо интенсивнее. Менее сильная связь тиольной группы с атомами кадмия приводит к тому, что молекулы тиофенола легко десорбируются с поверхности частиц во время сушки композиционной пленки при повышенной температуре, что вызывает их рост. Увеличение агрегации наночастиц в пленке, содержащей НЧ CdS, стабилизированные тиофенолом, особенно ярко выражено при содержании наночастиц в пленке 50% по массе и выше. В такой системе происходит образование очень крупных микрокристаллов CdS с размерами в районе 2 – 3 мкм (рисунок 4Б). В данном случае имеет место не просто агрегация отдельных наноразмерных частиц, а перекристаллизация и рост кристаллов неправильной формы. Фототок в такой системе меньше, чем в случае 1-октантиола (см таблицу 1), при любом количестве акцептора в пленке (от 10% до 75% масс), что свидетельствует о более интенсивном образовании крупных агрегатов и меньшей площади межфазной поверхности, на которой происходит разделение заряда.

Зависимость морфологии от концентрации акцептора для систем, содержащих частицы сульфида свинца, отличается от случая сульфида кадмия. Как видно из таблицы 1, максимальное значение фототока достигается при концентрации НЧ 50% по массе. Для композита с содержанием PbS 10% масс на рисунке 4В приведено изображение участка пленки, на котором видно, что, как и в случае с CdS, НЧ распределены в пленке достаточно равномерно. Однако, средний размер частиц больше, чем в случае CdS, стабилизированного 1-октантиолом (рисунок 4А). Наночастицы PbS в пленке отличаются друг от друга по форме и размеру, что подтверждается бесструктурным характером спектров поглощения наночастиц. Средний размер наночастиц PbS составляет 15-20 нанометров, однако в пленке видны агрегаты, состоящие из нескольких частиц. Скорее всего, агрегаты образуются на стадии сушки пленки при повышенной температуре. При увеличении содержания PbS в пленке ее морфология значительно изменяется. На рисунке 4Г представлены изображения пленки, содержащей 50% масс сульфида свинца. Как видно из рисунка, в данном случае вместо однородной протяженной фазы полимер образует глобулярные плотноупакованные слои, состоящие из отдельных глобулярных полимерных клубков размером около 200 нанометров. Наночастицы неорганического полупроводника оказываются вытесненными в пространство между этими областями. Поскольку объем межглобулярного пространства ограничен, то образования крупных агрегатов PbS не происходит, что положительно влияет на площадь межфазной поверхности между донором и акцептором. В связи с этим, данные пленки показывают наибольшее значение эффективности преобразования энергии из всех исследованных в работе систем (см таблицу 1). Однако, при дальнейшем

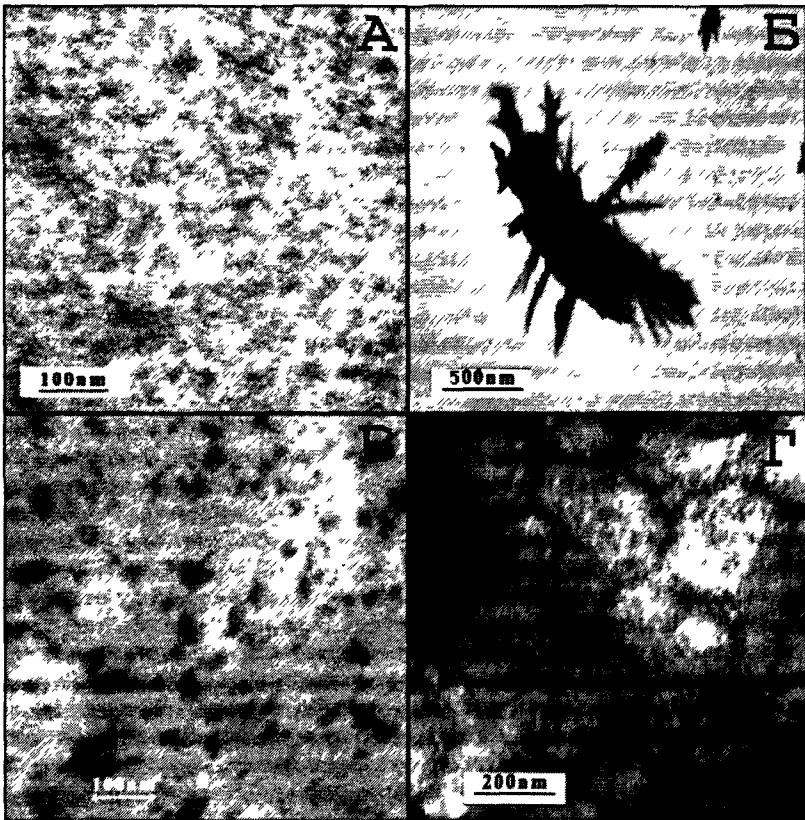


Рисунок 4. Электронные микрофотографии пленок содержащих наночастицы А - CdS, стабилизированных 1-октантиолом, 10% масс; Б – CdS, стабилизированных тиофенолом, 50% масс; В, Г – PbS, стабилизированных пиридином 10% масс и 50% масс

увеличении концентрации сульфида свинца в пленке до 75% по массе, наблюдается спад величины фототока и практически полное исчезновение фотовольтаического эффекта.

Несмотря на то, что приведенные в таблице 1 значения эффективности преобразования являются низкими с точки зрения практического использования, исследования, проведенные в данной работе, позволяют сделать вывод о том, что эффективность преобразования будет определяться характеристиками неорганических наноразмерных частиц. С

целью добиться увеличения площади межфазной поверхности, необходимо также более полное понимание процессов агрегации наночастиц. Оптимизация морфологии акцепторной фазы в полимерных нанокompозитах позволит значительно увеличить площадь межфазной границы и увеличить эффективность разделения зарядов.

В четвертой главе диссертации представлены результаты компьютерного моделирования процессов агрегации полупроводниковых наночастиц.

Решение проблемы получения оптимальной морфологии акцепторной фазы в пленке с целью достижения максимальной эффективности разделения зарядов, образующихся при фотовозбуждении, на межфазной поверхности может быть получено с использованием обнаруженной для некоторых видов наночастиц способности к супрамолекулярной самоорганизации в цепочки и наностержни/нанопровода. Из литературных источников известно, что наночастицы некоторых металлов и полупроводников могут самоорганизовываться в цепочки и стержни, формируя очень разветвленные структуры. Эффективность преобразования в пленках с подобной структурой акцепторной фазы будет гораздо выше, чем полученная для материалов, которые характеризуются наличием большого количества бесформенных агрегатов наночастиц (см рисунок 4). Особый интерес вызывают результаты, полученные для наночастиц CdTe. При контролируемой десорбции стабилизатора с поверхности НЧ они образуют цепочечные структуры которые в дальнейшем перекристаллизуются с образованием нанопроводов большой длины (0,5 – 1 мкм) и диаметром, равным первоначальному диаметру исходных НЧ. С точки зрения применения в фотовольтаических устройствах такая структура обладает рядом неоспоримых преимуществ поскольку характеризуется большой площадью поверхности, получена из хорошо растворимых наночастиц, протяженна и практически все НЧ находятся в контакте друг с другом, наконец, очень важно, что между наночастицами отсутствует стабилизатор, затрудняющий перенос заряда. Следует также отметить, что подобные наночастицы CdTe, получают точно таким же методом синтеза в водной фазе с использованием тиогликолевой кислоты в качестве стабилизатора, что и НЧ CdS и PbS, исследованные в данной работе. Вследствие растворимости этих частиц в воде они не подходят для непосредственного использования в полимерных нанокompозитах для фотовольтаики, однако, для того, чтобы попытаться получить подобные результаты в органических дисперсиях необходимо сначала понять принципы и механизмы такой самоорганизации.

Предполагается, что движущей силой процесса самоорганизации, в данном случае, является диполь-дипольное взаимодействие наночастиц. Из литературных данных известно, что полупроводниковые наночастицы

обладают внушительным дипольным моментом (до 100 Д), причем это касается веществ, обладающих как гексагональной кристаллической решеткой (CdSe), так и кубической (CdTe, CdS, PbS). В связи с этим, с целью детально изучить влияние диполь-дипольного взаимодействия на супрамолекулярную организацию наночастиц в данной работе с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло была рассмотрена зависимость формы агрегатов наночастиц от их заряда и величины дипольного момента.

В данной работе метод Монте-Карло (ММК) был реализован следующим образом. В симулируемой области пространства объемом V , распределялись N частиц с радиусом R , точечным зарядом Q и дипольным моментом D , причем их начальные координаты определялись случайным образом. Во время всей симуляции температура считалась постоянной: т.н. NVT Monte Carlo ($N, V, T = \text{const}$). На основании взаимодействия между частицами, учитывающего их взаимное расположение, рассчитывалась полная энергия системы $W_i(r_i)$. На каждом шаге вычисления частица с равной вероятностью либо поворачивалась вокруг осей X, Y, Z на случайные углы $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$, либо перемещалась по алгоритму случайного поиска в новое положение:

$$r_i(s_{n+1}) = r_i(s_n) + \zeta_i, \quad i = 1 \dots N$$

Величина смещения $\zeta_i(x, y, z)$ определялась с помощью генератора случайных чисел из распределения Гаусса по определенной области: $-\zeta_{\text{max}} < \zeta_i < \zeta_{\text{max}}$. Далее рассчитывалась полная энергия системы в новой конфигурации $W_i(r_{i+1})$ и шаг принимался или отклонялся согласно критерию Метрополиса, позволяющему получить равновесное решение для любой физической системы.

$$r_i = \begin{cases} r_{i+1} & \text{если } W_i(r_{i+1}) < W_i(r_i) \\ r_{i+1} & \text{если } W_i(r_{i+1}) > W_i(r_i) \text{ с вероятностью } P = e^{-\Delta W/T} \\ r_i & \text{во всех остальных случаях} \end{cases}$$

Из литературных данных известно, что применение классических ММК менее эффективно для моделирования агрегации частиц в кластеры. Сильное взаимодействие между частицами значительно подавляет мобильность кластеров. Это происходит поскольку для движения кластера необходимо согласованное передвижение всех его составляющих, а так как движение частиц происходит по очереди, то чаще всего энергия частицы при небольшом отдалении от кластера возрастает и данный шаг не принимается. Для уменьшения количества шагов с нулевой вероятностью метод был модифицирован для обеспечения подвижности групп частиц

Количество итераций i , необходимых для достижения равновесия определялось, исходя из условия энергетического равновесия:

$$\Delta W_i = |W_i(i) - W_i(i-1)| \leq \varepsilon_0 \text{ при } i \rightarrow \infty$$

где ε_0 константа, W_i – полная энергия системы на принятых шагах. ε_0 выбиралась, исходя из конкретной задачи моделирования, в случае рассмотрения агрегации всех частиц в один кластер $\varepsilon_0 = 0$. Как выяснилось, для достижения равновесия системой из 20 частиц необходимо $\sim 10^5$ итераций.

Расчет взаимодействий наночастиц в растворе, используемый в данной работе, основан на теории агрегативной устойчивости коллоидных систем Дерягина-Ландау-Фервей-Овербека (ДЛФО), которая рассматривает в первом приближении взаимодействие коллоидных частиц как сумму дисперсионного (притяжение) и электростатического (отталкивание) взаимодействий. Основываясь на подходе к описанию систем заряженных коллоидов и белков полная энергия (W_i) рассчитывалась как сумма потенциалов Кулоновского взаимодействия заряд-заряд (W_{q-q}), заряд-диполь ($W_{q-\mu}$) и диполь-диполь ($W_{\mu-\mu}$) и Ван-дер-Ваальсового дисперсионного взаимодействия (W_{vdw}):

$$W_T(r, \theta, \varphi) = W_{q-q}(r) + W_{q-\mu}(r, \theta) + W_{\mu-q}(r, \theta) + W_{\mu-\mu}(r, \theta, \varphi) + W_{vdw}(r)$$

где r – расстояние между центрами частиц, θ и φ стандартные углы в полярной системе координат.

В таблице 2 приведены параметры моделирования, не нуждающиеся в дополнительном пояснении.

Таблица 2. Параметры моделирования агрегации наночастиц.		
Параметр	Диапазон значений	Типичное значение
Размер области симуляции	[10R x 10R x 10R] - [70R x 70R x 70R]	[20R x 20R x 20R]
Число частиц	10 - 600	50
Диаметр частиц	2.5×10^{-9} - 6×10^{-9} м	4.4×10^{-9} м
Заряд частиц	0 - $-5e^0$	$-1e^0$
Дипольный момент	0 - 400 Д	100Д

Для анализа конфигураций, полученных в результате моделирования, а также сравнения формы агрегатов между собой был введен коэффициент линейности K_G , который в общем случае представляет собой отношение между максимальной длиной линейной цепочки, состоящей из N

частиц и реального расстояния между двумя наиболее удаленными друг от друга частицами в системе.

Для статистического анализа зависимости K_G от дипольного момента и заряда наночастиц была проведена серия вычислений, состоящая из 20 экспериментов для каждого значения Q и μ . Для оценки статистической погрешности использовался коэффициент вариации:

$$C_V = \frac{S_a}{m_a} \times 100\% \quad S_a = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - m_a)^2}$$

где n – количество симуляций, x_i – текущее, а m_a – среднее значение K_G .

В сумме было проведено более 200 симуляций для различных значений заряда и дипольного момента. Коэффициент вариации изменялся от 7,1% до 11,2% со средним значением 9,85%.

Полученные зависимости K_G приведены на рисунке 5. Из рисунка видно, что, учитывая рамки статистической погрешности, зависимость линейности от дипольного момента не имеет явно выраженного характера. Высокие значения диполя (400Д) значительно увеличивают коэффициент линейности агрегатов, но в диапазоне значений дипольного момента, которые были экспериментально обнаружены для наночастиц полупроводников (50-100Д), влияние величины диполя невелико. Гораздо более выраженной является зависимость коэффициента линейности агрегатов от заряда на частице (рисунок 5 Б, В). Повышение заряда приводит к общему увеличению линейности при значениях диполя 100 и 400Д, хотя вид зависимости различен.

Для сравнения модельной системы с экспериментально наблюдаемой агрегацией наночастиц в цепочки были проведены расчеты для системы, содержащей 300 частиц. Результаты представлены на рисунке 6. По сравнению с экспериментальными фотографиями у агрегатов, полученных компьютерной симуляцией, присутствует большое количество дефектов в цепочках. Практически не образуются длинные, линейные цепочки отдельных наночастиц, которые наблюдаются в экспериментальных результатах (рисунок 6Г). Расчет коэффициента линейности K_G для экспериментальных структур, дает значения от 78,46 до 87,54, в то время, как для самых линейных из моделированных агрегатов 300 частиц он не превышает 61,22. Таким образом, можно сказать, что хотя настоящая модель в целом корректно описывает взаимодействия между наночастицами, приводящие к возникновению феномена агрегации в цепочки она, тем не менее, не учитывает всех сил, влияющих на протекание этого процесса. И хотя важность дипольного взаимодействия для процессов самоорганизации полупроводниковых наночастиц высока, дальнейшая работа в этом

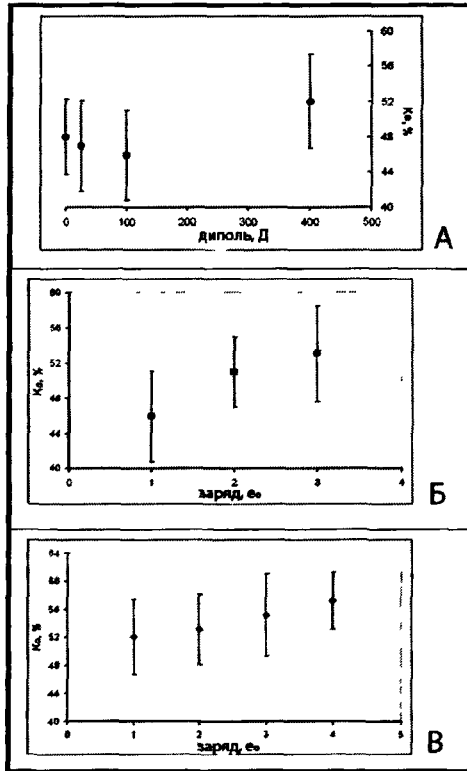


Рисунок 5. Зависимость коэффициента линейности K_G от дипольного момента при заряде $1e_0$ (А), заряда частицы при диполе 100 Д (Б) и 400 Д (В)

направлении будет направлена на учет других сил, действующих в системе агрегирующих частиц и позволяющих им образовывать длинные, стабильные цепочки.

Исследование процессов агрегирования наночастиц, приводящих к образованию разветвленных цепочечных структур, (рисунок 6Г) в данной работе обусловлено тем, что подобные структуры представляют собой практически идеальную морфологию акцепторной фазы в фотовольтаических ячейках на основе объемного гетероперехода.

Экспериментально такие структуры получают путем контролируемой десорбции стабилизатора с поверхности наночастиц в

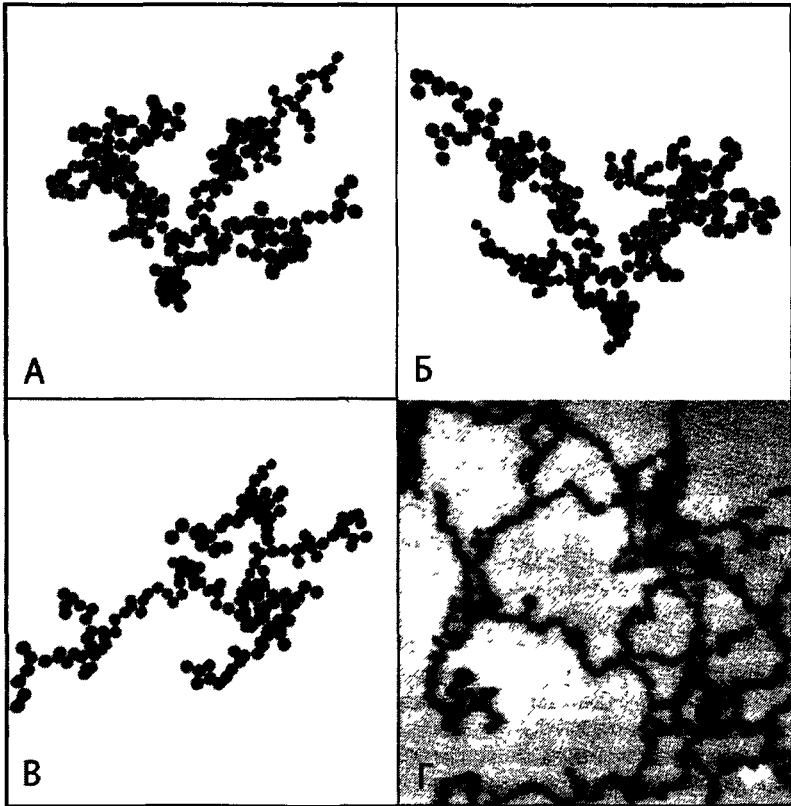


Рисунок 6. Агрегаты, получающиеся в результате симуляции системы из 300 частиц (1e, 100Д) (А, Б, В), микрофотография реальных цепочек наночастиц CdTe (Г)

водном растворе. Поскольку молекулы тиогликолевой кислоты несут отрицательный заряд, этот процесс приводит к понижению общего заряда частицы, а, следовательно, уменьшению электростатического отталкивания между ними. Важным результатом моделирования стало наблюдение того, что остающийся на наночастицах заряд играет важную роль в линейной агрегации. При полном удалении стабилизатора наночастицы просто выпадают в осадок, образуя бесформенные макрокристаллы. Скорее всего, именно таким образом удаление стабилизатора при сушке нанокомпозиционных полимерных пленок в вакууме при повышенной

температуре приводит к бесструктурной агломерации наночастиц PbS и CdS, показанной на рисунке 4. Как показало моделирование, небольшой остаточный заряд положительно влияет на линейность агрегатов, причем, чем больше заряд, тем выше коэффициент линейности, вплоть до момента, когда величина заряда становится достаточно большой и агрегация не происходит.

Для повышения эффективности полимерных нанокomпозиционных фотовольтаических устройств необходимо улучшить морфологию акцепторной фазы и воспрепятствовать процессам фазового разделения, которые приводят к образованию крупных бесформенных агломератов наночастиц в пленке. Основываясь на результатах, полученных в данной работе для этого необходимо:

- подобрать стабилизатор, который не только позволит наночастицам растворяться в органических растворителях, но и будет нести электрический заряд, препятствующий агломерации частиц;
- разработать методику сушки пленки, во время которой стабилизатор будет постепенно удаляться с поверхности НЧ, что вызовет их агрегацию;
- поддерживать режим сушки, при котором удаление стабилизатора будет идти параллельно с удалением растворителя, таким образом, при котором полимерные цепи иммобилизовали бы получающиеся разветвленные цепочки, чтобы уменьшить размер областей фазового разделения.

ВЫВОДЫ

В процессе выполнения диссертационной работы были получены следующие результаты.

1. Разработаны модифицированные методы получения наночастиц CdS и PbS размерами, соответственно, 4-5 и 15-20 нм путем контролируемого осаждения из растворов предшественников в водном растворе и в обратных мицеллах микроэмульсии воды в гексане.
2. Для придания наночастицам растворимости в органических растворителях толуоле и хлорбензоле была отработана процедура адсорбирования на поверхности НЧ стабилизирующих веществ: 1-октантриола, тиюфенола (CdS) и пиридина (PbS).
3. Впервые была показана возможность получения НЧ в N-метилпирролидоне без дополнительной стабилизации.
4. Разработаны и получены прототипы фотовольтаических ячеек на основе производного полифениленвинилена МЕН-PPV и НЧ, исследована

их фотопроводимость, в зависимости от вида НЧ и их концентрации в пленке.

5. По результатам исследования пленок методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что определяющим фактором для эффективности преобразования солнечной энергии является площадь межфазной поверхности между донором и акцептором, которая определяется природой наночастиц и стабилизаторов, используемых при синтезе

6. Показано, что морфология акцепторной фазы в композиционных пленках с наночастицами CdS и PbS, стабилизированными тиофенолом, 1-октантиолом и пиридином, не является оптимальной. Необходимое увеличение площади межфазной поверхности, как установлено в работе, может быть достигнуто в результате процессов супрамолекулярной организации наночастиц.

7 Компьютерное моделирование экспериментально наблюдаемой агрегации полупроводниковых наночастиц методом Монте-Карло показало, что линейность агрегатов определяется наличием дипольного момента у наночастиц, а также величиной их заряда. Уменьшение заряда НЧ, обусловленное десорбцией заряженных молекул стабилизатора, приводит к образованию разветвленных цепочечных структур.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А. Белов, И. Толстов, В. Берендяев, М. Трибель. «Фотовольтаические свойства ароматических полиимидов и гетеросистем на их основе», материалы конференции «Молодые Ученые-2003», Москва, 1-4 октября 2003, стр. 125-126.
2. I.Tolstov, A Belov, M Triebel, E.Frankevich, "Photoconductivity of thin films of MEH-PPV containing nanosized particles of PbS", Proc of the Conf "Modern trends in organoelement and polymer chemistry", Moscow, Russia, May 30-June 4, 2004, p. 93
3. A Belov, I.Tolstov, M.Triebel, E.Frankevich "Magnetic field spin effect on photoconductivity of composite films of MEH-PPV and nanosized particles of PbS", Proc. of the 6-th Int. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter "EXCON-04", Cracow, Poland, July 4-9, 2004, p 125
4. A Belov, I. Tolstov, M. Triebel, E. Frankevich "On the role of magnetic field spin effect in photoconductivity of composite films of MEH-PPV and nanosized particles of PbS" // Journal of Luminescence, 2005, Vol 112, pp 368-371.

5. A. Belov, A. Sinyagin, N.A. Kotov, "Monte-Carlo simulation of linear aggregate formation from CdTe nanoparticles" // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2005, Vol. 13 , pp. ~~320-381~~.
6. A. Belov, A. Sinyagin, Z. Tang, N.A. Kotov "Monte-Carlo computer simulation of chain formation from nanoparticles" // Journal of Physical Chemistry B, 2005 (в печати)



Для заметок

Для заметок

Заказ № 317 Подписано в печать 04.03.05 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1

ООО "Цифровичок", тел. 741-18-71, 505-28-72
www.cfr.ru

№ 2006-4

РНБ Русский фонд

2006-4

15734