

06

Исследование структуры композитного материала „фуллерен—квантовые точки“ на подложках с прозрачным электродом

© С.И. Павлов¹, Д.А. Кириленко^{1,2}, А.В. Нащекин¹,
Р.В. Соколов¹, С.Г. Конников¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва

E-mail: Pavlov_sergey87@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2014 г.

Представлено исследование структуры пленок, состоящих из кластеров фуллеренов, а также композитного материала на их основе с внедренными квантовыми точками. Пленки получены методом электрофоретического осаждения из раствора на стеклянные подложки с прозрачным электродом на основе оксида олова, легированного индием. Методами электронной микроскопии определены размеры полученных кластеров: 300 нм для чистых фуллеренов и 800 нм для композитного материала. Методом электронной дифракции показано, что кластеры чистых фуллеренов формируют кристаллическую структуру с решеткой типа ГЦК, а при введении квантовых точек фуллерены образуют преимущественно аморфную матрицу.

В последние годы в мире активно ведутся работы по использованию коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ) для создания солнечных элементов [1]. Применение различных по составу и размеру КТ позволяет эффективно поглощать широкий спектр длин волн падающего излучения. Кроме того, в солнечных элементах на основе КТ наблюдался эффект многоэкситонной генерации [2], который позволяет увеличить квантовую эффективность приборов.

Одной из задач при создании подобных устройств является необходимость обеспечения эффективного переноса сгенерированных носителей заряда от КТ к поверхности электрода. Среди широко применяемых подходов к решению этой проблемы наиболее перспективным является связывание КТ с другим широкозонным полупроводником, таким как

TiO₂, SnO₂ или ZnO. При этом часто слой КТ является полупроводником *p*-типа проводимости, а второй материал — полупроводником *n*-типа. Такой подход позволяет, в частности, использовать прозрачный электрод, а не металлический, как в солнечных элементах на основе барьера Шоттки.

Одним из перспективных материалов, применяемых для захвата и переноса электронов в солнечных элементах на основе КТ, являются фуллерены C₆₀. В ряде работ был продемонстрирован эффект усиления фототока при соединении КТ с фуллеренами в фотоэлектрохимических ячейках Гретцеля [3]. В этих работах осаждение композитного материала „фуллерен–КТ“ осуществлялось из жидкой фазы методом электрофореза. Перспективность использования фуллеренов определяется, во-первых, их сильными акцепторными свойствами, что позволяет эффективно захватывать и переносить электроны от КТ, а во-вторых, особенностями формирования композитного материала. Однако до настоящего момента в литературе нет данных ни о структуре таких композитных кластеров, что необходимо для лучшего понимания процессов переноса заряда между КТ и фуллереном, ни по объему фуллеренов к электродам. В данной работе описывается методика синтеза композитного материала „фуллерен–КТ“ в смеси растворов, осаждения его на стеклянные подложки с прозрачным электродом методом электрофореза и приводятся результаты исследования структуры полученных кластеров.

Для получения композита применялся метод, аналогичный описанному в работе [4]. Сначала фуллерены растворяют в неполярном растворителе, (толуол или хлорбензол), в котором фуллерены растворяются до молекулярного состояния. Затем полученный раствор смешивают с полярным растворителем (ацетонитрил, этанол или ацетон). В результате в смешанном растворе образуются кластеры *n*C₆₀, размеры которых зависят от концентрации фуллеренов и соотношения растворителей. При введении КТ в исходный раствор фуллеренов аналогичным способом можно получить и композитный материал *n*C₆₀–КТ.

В работе порошок фуллеренов C₆₀ чистотой 99.98% растворялся в толуоле ОСЧ до концентрации 0.36 mg/ml. Фуллерены растворялись полностью, поскольку такая концентрация меньше растворимости фуллеренов в толуоле, составляющей 2.8 mg/ml [5]. Для образования композита „фуллерен–КТ“ полученный раствор смешивали с раствором коллоидных КТ в толуоле в соотношении 1:1. Были использованы

коллоидные КТ CdSe/CdS/ZnS 5 nm, растворенные в хлороформе, покрытые кремнийорганическим полимерным лигандом (ООО „НТИЦ НАНОТЕХ-ДУБНА“). Концентрация КТ составляла 0.05 mg/ml. Затем полученный раствор фуллеренов с КТ добавляли в ацетонитрил ОСЧ. Соотношение толуола к ацетонитрилу — 4:1. В результате в смешанном растворе образовывались кластеры фуллеренов с КТ. Аналогичным образом, но без добавления КТ получали кластеры чистых фуллеренов. О том, что кластеры образуются именно в растворе, а не в результате осаждения, можно было судить по эффекту сольватохроизма, т.е. изменению цвета раствора при изменении размеров коллоидных частиц. Раствор фуллеренов в толуоле имел розовый или фиолетовый цвет в зависимости от концентрации. При смешивании с ацетонитрилом раствор приобретал желто-оранжевый цвет, более или менее прозрачный в зависимости от концентрации фуллеренов в полученном растворе. Далее материал осаждался методом электрофореза на стеклянные подложки с нанесенным слоем оксида олова, легированного индием. В качестве второго электрода использовалась проводящая ванночка из стеклоглерида, в которую наливали раствор. Стеклоподложка помещалась горизонтально над ванночкой и опускалась до соприкосновения с жидкостью. Такая конфигурация позволяла избежать неоднородности при осаждении, связанной с испарением жидкости и опусканием частиц в растворе.

Для исследования в просвечивающем электронном микроскопе материал осаждался на металлическую сеточку, покрытую графеном. При этом сеточка помещалась на дно ванны, а напряжение подавалось в обратную сторону. В процессе электрофореза (ЭФ) поддерживалось постоянное напряжение 30 V. Ток в процессе ЭФ составлял меньше 1 mA. Полученные образцы исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 7001F (JEOL, Япония), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments INCA PentaFETx. Структура отдельных кластеров изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Япония).

На рис. 1, а приведено РЭМ-изображение пленки, состоящей из фуллереновых кластеров. Размеры кластеров составляют от 100 до 500 nm, со средним размером порядка 300 nm. Кластеры обладают достаточно гладкой поверхностью, некоторые имеют даже огранку, что свидетельствует о кристалличности кластеров.

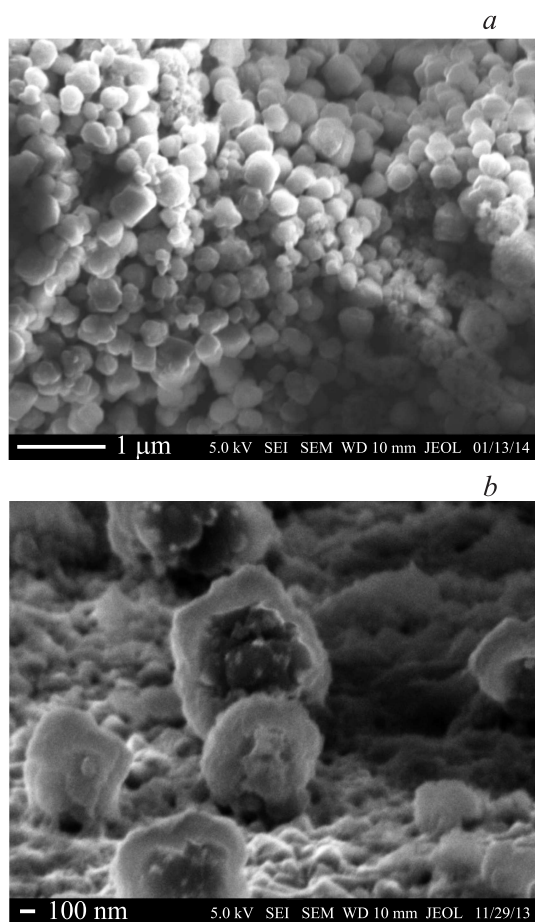


Рис. 1. РЭМ-изображение кластеров фуллеренов (*a*) и композита „фуллерен–КТ“ (*b*).

На рис. 1, *b* показано РЭМ-изображение пленки композита „фуллерен–КТ“. Размеры кластеров составляют 500–1500 нм, в среднем 800 нм. Также видно, что кластеры с КТ имеют более сложную (неправильную) форму, и никакой огранки не наблюдается.

Исследования состава композита методом рентгеноспектрального микроанализа показали наличие КТ в одиночном кластере. В спектрах были обнаружены пики элементов, соответствующие составу использованных КТ, кроме того, был обнаружен пик кремния, по-видимому, связанный с остатками не удаленных лигандов.

На рис. 2, *a* представлено ПЭМ-изображение одиночного кластера фуллеренов. Кластер имеет четко выраженную кристаллическую структуру с аморфной фазой на краю. Картина электронной дифракции (рис. 2, *b*), полученная от этого участка, соответствует оси зоны [112] ГЦК-решетки, которая является характерной для кристаллических кластеров фуллеренов. При этом кластеры в данном образце имели характерную для кристаллических образований огранку.

На рис. 3 *a* приведено ПЭМ-изображение кластера композита фуллерены–КТ, на котором видно большое количество КТ, распределенных в матрице фуллеренов. На вставке рис. 3, *a* приведена картина электронной дифракции от композитного кластера. С учетом того, что диаметр данного кольца соответствует характерной структуре фуллеренов, к которой относятся яркие рефлекссы на данном изображении, это кольцо соответствует аморфной фазе фуллеренов. На рис. 3, *b* приведено ПЭМ-изображение с высоким разрешением участка области композитного кластера, на которой также видно, что кристаллические КТ окружены аморфной фазой фуллеренов. По-видимому, присутствие большого количества КТ в кластере существенно затрудняет образование фуллереновых кристаллитов, однако разрушения фуллеренов до аморфного углерода не происходит [6], и в результате КТ оказываются окружены преимущественно аморфной фуллереновой матрицей. Данные кластеры содержат значительное количество КТ, что, как уже было сказано, подтверждается результатами исследований методом РСМА.

Таким образом, в работе методом растровой электронной микроскопии установлены геометрические размеры полученных кластеров, составляющие порядка 300 nm в случае кластеров чистых фуллеренов и 800 nm для композита „фуллерен–КТ“. Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции показано, что кластеры чистых фуллеренов имеют кристаллическую структуру с характерной для фуллеренов ГЦК-решеткой, тогда как кластеры композитного материала имеют преимущественно аморфную матрицу, в которой распределяются КТ.

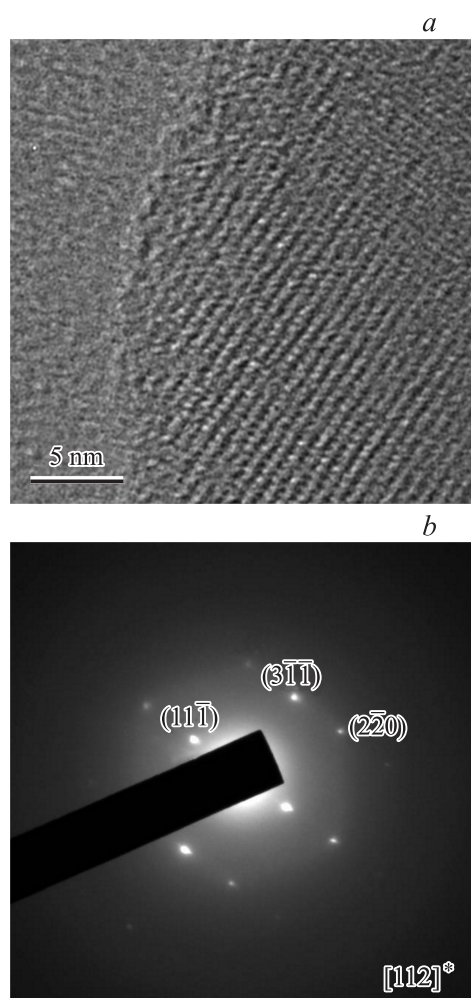


Рис. 2. Кристаллический кластер фуллеренов. *a* — ПЭМ-изображение структуры кластера, *b* — картина электронной дифракции, геометрия которой соответствует оси зоны $[112]$ ГЦК-решетки.

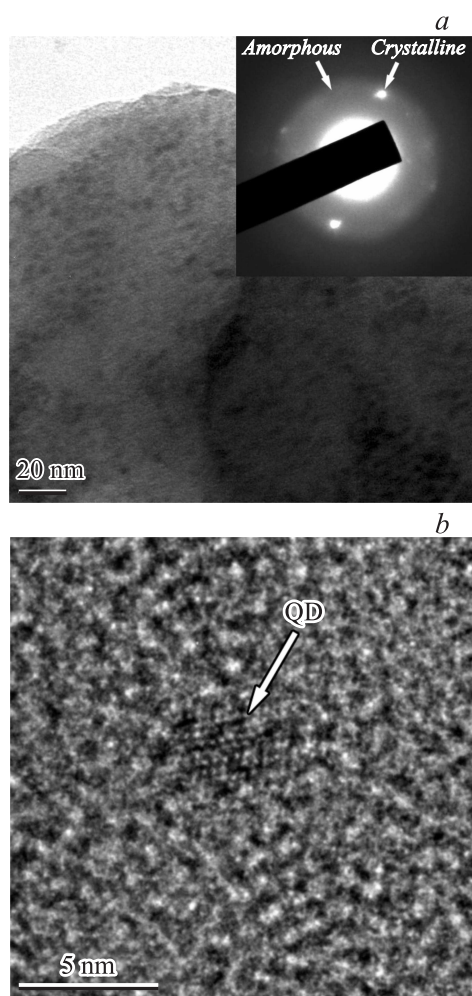


Рис. 3. Композитный кластер фуллерены–КТ. *a* — ПЭМ-изображение кластера, на котором видна насыщенность кластера КТ, на вставке — картина электронной дифракции; *b* — ПЭМ-изображение композитного кластера с высоким разрешением.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при частичной поддержке гранта РФФИ № 14-02-31724.

Список литературы

- [1] *Emin S.* et al. // *Solar Energy*. 2011. V. 85. N 6. P. 1264–1282.
- [2] *Nozik A.J.* // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 457. N 1. P. 3–11.
- [3] *Brown P., Kamat P.V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 8890–8891.
- [4] *Kamat P.V.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. N 17. P. 4014–4017.
- [5] *Marcus Y.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. N 13. 2499–2506.
- [6] *Ya-Ping Sun* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. N 51. P. 12 705–12 711.