

# FULERENI KAO POTENCIJALNI MATERIJALI ZA FOTONAPONSKE ĆELIJE

*Anja Jokić, Mirjana Vojinović-Miloradov, Jasna Adamov\**

**Ključne reči:** *fulereni, C<sub>60</sub>-polimeri, fotonaponske ćelije*

## SAŽETAK:

**Fulerenski polimeri pokazuju naglašenu fotoprovodnost. Mogu se koristiti kao:**

- **Elektroaktivne prevlake ( polimer 61,61 – bis trimetilsililbutadiinil –1-2-dihloro-1-2-metano fuleren )**
- **Elektrodni materijal za galvanske ćelije ( polimer ITO/MEH – PPV/C<sub>60</sub>/Al )**
- **Fotoprovodni materijali ( polimer MEH – PPV sa C<sub>60</sub> ).**

## 1. UVOD

Fulereni [4] su klasa zatvorenih sferičnih ugljenikovih struktura. carbon-cluster-cage (CCC). sa 12 pentagona i različitim brojem heksagona. opšte formule C<sub>2(10+M)</sub>. C<sub>60</sub> je treća poznata kristalna forma ugljenika. koja se nalazi kako u međuzvezdanim prostorima tako i u geološkim naslagama u zemlji (stene bogate ugljenikom - Rusija i SAD). Postoje dva osnovna tipa fulerena: ugljenični kavezasti klasteri i ugljenične nanotube. Obe forme sadrže sp<sup>2</sup> orbitale. ali sa različitom orijentacijom u prostoru. Kod ugljeničnih klastera sp<sup>2</sup> hibridizovane orbitale su orijentisane prema centru kaveza. tački (dimenziji n=0). dok su kod nanotuba sp<sup>2</sup> orbitale orijentisane prema centralnoj osi (dimenziji n=1). Prema organizaciji sp<sup>3</sup> orbitala. dijamant je ugljenična struktura sa 3-dimenzionalnošću (3D) i termoprovodničkim osobinama; grafit je ugljenična struktura (sp<sup>2</sup> orbitale) sa 2-dimenzionalnošću (2D) i semimetalnim karakteristikama; ugljenične nanotube su specifične (1D) strukture sa poluprovodničkim osobinama. Fulereni imaju 0-dimenzionalnost (0D) jer su im sp<sup>2</sup> hibridizovane orbitale usmerene prema centru molekula. Njihova strukturalna i energetska svojstva daju im mnoge intrigantne osobine koje dosadašnji materijali nisu imali [5,6,7].

---

\* Dr Anja Jokić, asistent, IHIS, Batajnički put 23,11080 Zemun.  
Dr Mirjana Vojinović-Miloradov, red.prof., Jasna Adamov, asistent,  
Institut za hemiju, PMF, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad

## 2. PRIMENA FULERENA

Sa tačke gledišta hemije čvrstog stanja fulereni su prirodni multo-dimenzionalni sistemi koji između ostalog imaju poluprovodničke osobine. Zahvaljujući visokoj simetriji (jedan pik u  $^{13}\text{C}$  NMR) i uniformnosti veličine, fulereni i njihovi derivati predstavljaju potencijalne nove materijale za dizajniranje niskodimenzionalnih struktura. Funkcionalizovani derivati  $\text{C}_{60}$  mogu predstavljati alternativne izvore energije u budućnosti. Lakoća funkcionalizacije molekula  $\text{C}_{60}$  olakšava dizajniranje odgovarajućih produkata navedenih osobina.

Molekul  $\text{C}_{60}$  ima osobine džinovskog atoma ( $\sim 1$  nm). Broj veza  $\text{C}_n$  u molekulu  $\text{C}_{60}$  je  $3n/2$ : 30 dvostrukih i 60 jednostrukih veza. Iako su svih 60 C atoma hemijski ekvivalentni, kvaternerni, struktura sadrži dve različite vrste veza: kraće egzopentagonalne dvostruke veze, u heksagonima (0.139 nm) i intrapentagonalne jednostruke veze koje su duže (0.144 nm). U monokristalu  $\text{C}_{60}$  molekuli se pakuju u površinski centriranoj kubnoj rešetki sa velikim intersticijskim šupljinama, koje predstavljaju 27% zapremine jedinične ćelije. Simetrija molekula  $\text{C}_{60}$  je ikosaedarska. Ovaj molekul je definisan nizom piracilenskih jedinica i ugljeničnih heksagona, a piracilenske jedinice razdvojene su jednim heksagonom, u skladu sa pravilom izolovanog petougla.

Osnovne fizičke osobine su: gustina  $1.67 \text{ g/cm}^3$ , prečnik molekula 0.71 nm, konstanta rešetke 1.42 nm, jonizacioni potencijal 7.6 eV, elektronska barijera 1.5 eV. Eksperimenti su pokazali da je rotacija molekula  $\text{C}_{60}$  u kristalnom stanju brža nego u rastvoru (rotaciona difuziona konstanta je  $1.8 \cdot 10^{10} / \text{s}$  u rastvoru i  $3 \cdot 10^{10} / \text{s}$  u čvrstom stanju).

Na bazi simetrije, eksperimentalno je određeno da molekul  $\text{C}_{60}$  ima četiri vibraciona moda u domenu infracrvenog spektra i 10 vibracionih modova u domenu Ramanovog spektra.

Kao izrazito elektron-deficitarni polialken,  $\text{C}_{60}$  podleže nizu hemijskih reakcija, kao što su: nukleofilne i elektrofilne adicije i cikloadicije, redukcija, kompleksiranje sa metalnim jonima, reakcije formiranja endohedralnih kompleksa, kao i formiranje heteroegzohedralnih jedinjenja.

S obzirom na specifičnost elektronske strukture HOMO i LUMO orbitala,  $\text{C}_{60}$  se ponaša i kao akceptor i kao donor elektrona.

Fulerenski molekuli dostižu metastabilno tripletno stanje u nekoliko stupnjeva: apsorpcijom protona iz osnovnog singletnog  $S_0$  stanja nastaje ekscitovano singletno stanje  $S_i$ , koje se brzo raspada u niže ekscitovano singletno stanje  $S_1$ . Ova reakcija je praćena intersistemskim prelazom ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) u niže tripletno stanje  $T_1$ . S obzirom na to da se elektroni u tripletnom stanju  $T_1$  mogu pobuditi dozvoljenim dipolnim procesima, a elektroni u osnovnom stanju samo zabranjenim prelazima u blizini granice optičke apsorpcije, nelinearni apsorpcioni koeficijent  $\text{C}_{60}$  u blizini 2 eV može se povećati naseljavanjem metastabilnog tripletnog stanja. Iako je vreme raspada tripletnog stanja reda veličine  $\mu\text{s}$  u tankom filmu, naseljenost tripletnog stanja naglo raste sa porastom intenziteta svetlosti za optičku ekscitaciju. Ove fizičke osobine omogućavaju upotrebu  $\text{C}_{60}$  kao optičkog limitera. Prilikom optičkog limitiranja brzog pulsiranja (reda nanosekunde), pronađeno je da jedan molekul  $\text{C}_{60}$  može da prenese 200-300 eV (oko 100 fotona energije iz vidljivog dela spektra), bez raspadanja fulerenskog molekula ili molekula rastvarača.

Iako  $C_{60}$  otvara atraktivne mogućnosti za upotrebu kao optički limiter. štetni efekti izazvani kratkotrajnim svetlosnim pulsevima visokog intenziteta (oko  $2 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ) zahtevaju dalja istraživanja.

Polimerni kompoziti na bazi  $C_{60}$  pokazuju interesantne osobine sa primenom kao fotoprovodni materijali. Polivinilkarbazol (PVK) dopiran smešom  $C_{60}$  i  $C_{70}$  je prvi fullerenski polimerni sistem sa izuzetno dobrim fotoprovodnim osobinama i velikom primenom u kserografiji. Materijali koji se koriste u komercijalnoj kserografiji moraju pokazivati nisku provodljivost u mraku, visoku efikasnost generisanja naboja i brzo, potpuno pražnjenje površinskog naboja. Efikasnost generisanja naboja u polimernom kompozitu raste za faktor 50 na talasnim dužinama od 500 nm kada polimer sadrži 2.7%  $C_{60}$ . Performanse fuleren-PVK kompozita mogu se porediti sa jednim od najboljih komercijalnih polimernih fotoprovodnika (tiapirilijum-dopirani polikarbonat).

Za heterostrukturne diode na bazi  $C_{60}$  polimera (dvokomponentni spoj  $C_{60}$ /MEH-PPV) snimane su I-V krive u odsustvu svetlosti [1,2,3]. Ispravljački odnos, upotrebom  $C_{60}$  polimera, pri naponu od  $\pm 2 \text{ V}$  za četiri puta je veći u odnosu na rektifikaciono diodno ponašanje Nb/ $C_{60}$ /Si. Odnosno, polimer  $C_{60}$ /MEH-PPV daje pozitivniji proboj u odnosu na dvokomponentni spoj metalne elektrode -  $C_{60}$ . Slična merenja urađena na Au/ $C_{60}$ /Au, Au/ $C_{60}$ /ITO, Au/MEH-PPV/Au i Au/MEH-PPV/ITO slojevitim strukturama pokazuju njihove linearne I-V karakteristike i ukazuju na činjenicu da se rektifikacija odigrava na dodirnoj površini MEH/PPV/ $C_{60}$ . Kompoziti sa heterovezama  $C_{60}$ -polimer, kao što je ITO/MEH-PPV/ $C_{60}$ /Al korišćeni su i za demonstriranje fotonaponskog ponašanja.

Ispitivane su [1,2,3] struje kratkog spoja (zatvoreno kolo) i fotostruje pri naponu od -1 V (otvoreno kolo) kao funkcija intenziteta svetlosti za ITO/MEH-PPV/ $C_{60}$ /Au, ITO/MEH-PPV/ $C_{60}$ /Al i druge  $C_{60}$  polimer - metalne fotonaponske uređaje. Spektralni odgovor fotostruje u ITO/MEH-PPV/ $C_{60}$ /Al fotodiodi eksperimentalno se pokazao kao najbolji.

Upotreba  $C_{60}$ -polimernih heterospojeva za uređaje za fotonaponsku konverziju energije zahteva da je polimer optimiziran za optičku apsorpciju određenog pika sunčevog spektra i zahteva velike efektivne osunčane površine.  $C_{60}$ -polimer heterospojevi pokazali su se pogodni za primenu u fotonaponskim ćelijama, uz poboljšanje karakteristika materijala i karakteristika uređaja.

Najnovija istraživanja pokazuju veliku fotoprovodnost fullerenskih polimera i njihovu primenu u kserografiji, u galvanskim ćelijama, refraktometriji, kao fotokonduktori i ispravljačke diode.

Fotoekscitacijom poluprovodnog polimera, praćenom elektronskim transferom na  $C_{60}$  molekul, formira se meta stabilni  $C_{60}$  anjon (što je u skladu sa visokim elektronskim afinitetom molekula  $C_{60}$ ) i tzv. mobilne elektronske šupljine u polimeru.

Polimer (2-metoksi,5-12 etil-heksiloksil-) p-fenilen-vinilen (MEH-PPV) sa molekulom  $C_{60}$  pokazuje daleko veću foto-provodljivost.

Sledeći polimerni materijali dopirani sa 10-30 %  $C_{60}$  imaju najmanje jednu od navedenih karakteristika:

- polivinilkarbazol (PVK) dopiran smešom  $C_{60}$  i  $C_{70}$  bio je prvi fullerenski polimer za koga je pokazano da ima izuzetno dobre fotokonduktivne osobine, kao i visoke mogućnosti za primenu u kserografiji:

- polimer PHT poli(3-heksitiofen) dopiran sa 10-30 %  $C_{60}$  ima sposobnost supresije fotoluminiscencije;
- poli (3-oktilditiofen) (PODT) dopiran sa 1-10 %  $C_{60}$  pokazuje znatno povećanu fotokonduktivnost posle dodavanja i 1 % fulerena  $C_{60}$ .

Fotorefraktivne osobine  $C_{60}$ -polimernih kompozita su dokazane najnovijim eksperimentalnim rezultatima [5], po kojima je pokazano da prisustvo  $C_{60}$  kao aditiva kod fotorefraktivnih filmova stimuliše formiranje mobilnih šupljina u polimeru .

Najveći fotorefraktivni efekat postiže se kod PVK: $C_{60}$ :DEANST polimera.  
(DEANST - dietilaminonitrostiren)

Za ispravljačke diode kao  $C_{60}$  polimerni materijal najviše se koristi metil-etil-hidroksil-polipropil-vinil (MEH-PPV) +  $C_{60}$ .

Kod galvanskih ćelija kao jedan od osnovnih materijala primenu je našao ITO/MEH-PPV/ $C_{60}$ /Al (indijum-kalaj-oksidi).

### 3. ZAKLJUČAK

Na osnovu izloženog i uvida u podatke iz literature evidentno je da kompoziti na bazi molekula  $C_{60}$ , a posebno  $C_{60}$ -polimeri u diodama sa heterovezom (Au/ $C_{60}$ /Au, Au/ $C_{60}$ /ITO, Au/MEH-PPV/Au i Au/MEH-PPV/ITO), predstavljaju jedan od osnovnih materijala za fotonaponske ćelije.

### LITERATURA

- [1] M.E. Orczyk, P.N. Prasad, *Photonics Science News*, 1, 3, 1994.
- [2] M.E. Orczyk, B.Swedek, J.Zieba, P.N. Prasad "Nonlinear optical properties of organic materials", In G.R.Mohlmann ed, *Proceedings of the International Society for Optical Engineering (SPIE)*, VII, Proc.vol.2285, pp. 166/177, Bellingham, WA (1994). SPIE Optical Engineering Press. San Diego, CA, July 24/29,1994.
- [3] N.S.Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl.*J.Appl.Phys.*, *Jpn. Solid State Devices and materials, Intl. Conf. on Solid State devices and materials*, pp. 781/784,1993. 25<sup>th</sup> International Conference, Chiba, Japan.
- [4] M. Vojinović-Miloradov. "Fulerenski polimeri", *Zbornik radova Jugoslovenski kongres inženjera, plastičara i gumara*, Yu Polimeri 98, Jagodina.
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press san Diego, Boston, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1996.
- [6] L. Matija. "Prilog razvoju molekularnog upravljačkog sistema sinteze fulerena". *Magistarska teza*, Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, 1995 (Mentor : Prof. Dj. Koruga.
- [7] Matija L.. i Koruga Dj.. Fenomen kristalizacije oko tačke i sinteza molekula  $C_{60}$ , Tehnika 7-8, NM p. 21-27, 1995.

---

## FULLERENS AS THE MATERIALS FOR FOTOVOLTAIC CELLS

### ABSTRACT:

Fullerenes polymers shows accentuated photoconductivity. It can be applied as:

- Electroactive deposits ( polymer 61,61-bis trimethylsilylbutadienyl -1-2-dichloro-1-2-methano fullerene);
- Electrodes materials for galvanic cells (polymer ITO/MEH – PPV/C<sub>60</sub>/Al);
- Photoconductivity materials (polymer MEH – PPV with C<sub>60</sub>).