

FULERENI KAO POTENCIJALNI MATERIJALI ZA FOTONAPONSKE ĆELIJE

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

Ključne reči: *fulereni, C₆₀-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/C₆₀/Al)**
- **Fotoprovodni materijali (polimer MEH – PPV sa C₆₀).**

1. UVOD

Fulereni [4] su klasa zatvorenih sferičnih ugljenikovih struktura. carbon-cluster-cage (CCC). sa 12 pentagona i različitim brojem heksagona. opšte formule C_{2(10+M)}. C₆₀ 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 sp² orbitale. ali sa različitom orijentacijom u prostoru. Kod ugljeničnih klastera sp² hibridizovane orbitale su orijentisane prema centru kaveza. tački (dimenziji n=0). dok su kod nanotuba sp² orbitale orijentisane prema centralnoj osi (dimenziji n=1). Prema organizaciji sp³ orbitala. dijamant je ugljenična struktura sa 3-dimenzionalnošću (3D) i termoprovodničkim osobinama; grafit je ugljenična struktura (sp² 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 sp² 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}C NMR) i uniformnosti veličine, fulereni i njihovi derivati predstavljaju potencijalne nove materijale za dizajniranje niskodimenzionalnih struktura. Funkcionalizovani derivati C_{60} mogu predstavljati alternativne izvore energije u budućnosti. Lakoća funkcionalizacije molekula C_{60} olakšava dizajniranje odgovarajućih produkata navedenih osobina.

Molekul C_{60} ima osobine džinovskog atoma (~ 1 nm). Broj veza C_n u molekulu 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 C_{60} molekuli se pakuju u površinski centriranoj kubnoj rešetki sa velikim intersticijalnim šupljinama, koje predstavljaju 27% zapremine jedinične ćelije. Simetrija molekula 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 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 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 C_{60} ima četiri vibraciona moda u domenu infracrvenog spektra i 10 vibracionih modova u domenu Ramanovog spektra.

Kao izrazito elektron-deficitarni polialken, 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, 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 C_{60} u blizini 2 eV može se povećati naseljavanjem metastabilnog tripletnog stanja. Iako je vreme raspada tripletnog stanja reda veličine μs u tankom filmu, naseljenost tripletnog stanja naglo raste sa porastom intenziteta svetlosti za optičku ekscitaciju. Ove fizičke osobine omogućavaju upotrebu C_{60} kao optičkog limitera. Prilikom optičkog limitiranja brzog pulsiranja (reda nanosekunde), pronađeno je da jedan molekul 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 heterostrukturalne 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-oksid).

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. 25th 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/C₆₀/Al);
- Photoconductivity materials (polymer MEH – PPV with C₆₀).