Дәріс 9. Фуллерендердің нанотехнологиядағы рөлі: күн батареялары, нанокомпозиттер

Дәрістің жоспары:

1 Фуллерендердің нанотехнологиядағы орны
2 Күн батареяларындағы фуллерендер
3 Фуллерені бар нанокомпозиттер
4 Фуллерендердің наноэлектроника мен басқа салалардағы қолданылуы

1 Фуллерендердің нанотехнологиядағы орны

Фуллерендер – құрылымы толық анықталған, өлшемі бірдей (C_{60} үшін диаметрі шамамен 1 нм), химиялық функционалдануға қабілетті молекулалық нанообъектілер. Бұл қасиеттер оларды «төменнен жоғары» (bottom-up) принципіндегі нанотехнологияның құрылымдық блоктары ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Нанотехнологиядағы қолданылуын анықтайтын негізгі қасиеттері: жоғары электрон акцепторлық қабілеті (алты электронға дейін қосып алады); қозған күйде электронды жылдам қабылдауы және оның жылдам тасымалдануы; органикалық еріткіштерде ерітуге келетін туындыларының болуы; кристалдық және аморфты қабықшалар түзуі; полимерлермен және басқа матрицалармен үйлесімділігі. Қазіргі таңда фуллерендердің ең өнімді қолданыс салалары – органикалық және перовскитті фотовольтаика және композиттік материалдар.

2 Күн батареяларындағы фуллерендер

2.1 Жұмыс принципі

Органикалық жартылайөткізгіштерде жарық жұтылғанда бос электрон мен кемтік емес, оларды электростатикалық күшпен ұстайтын электрон–кемтік жұбы – экситон түзіледі. Экситонның байланыс энергиясы шамамен 0,3–0,5 эВ, сондықтан бөлме температурасындағы жылу энергиясы (шамамен 0,025 эВ) оны өздігінен бөле алмайды. Экситонды бөлу үшін екі материалдың шекарасы – донор (D, көбіне полимер) мен акцептор (A) арасындағы гетеротүйіскен қажет. Донордан акцепторға электрон ауысуы энергетикалық тиімді болуы үшін акцептордың LUMO деңгейі донордың LUMO деңгейінен шамамен 0,3 эВ-тан төмен орналасуы керек. Фуллерен – осы міндетке өте қолайлы акцептор, себебі оның электронға бейімділігі жоғары (шамамен 2,7 эВ) және электрон үш өлшемді (изотропты) тасымалданады.

Күн элементіндегі фотоэлектрлік процесс бірнеше сатыдан тұрады: (1) жарықты жұту және экситон түзілу; (2) экситонның D/A шекарасына диффузиясы; (3) шекарада зарядтардың бөлінуі; (4) зарядтардың электродтарға тасымалдануы; (5) электродтарда зарядтардың жиналуы. Органикалық жартылайөткізгіштерде экситонның диффузия ұзындығы небәрі шамамен 5–20 нм, сондықтан гетеротүйіскен экситон түзілген жерден осы қашықтықтан алыс болмауы тиіс.

Фуллеренге электронның жарық әсерінен ауысуы алғаш рет 1992 жылы Сарычифтчи мен әріптестері өткізгіш полимер (MEH-PPV) мен C_{60} жүйесінде байқады: зарядтың бөлінуі ультражылдам (шамамен фемтосекундтық) уақыт шкаласында жүреді. Электрон тасымалының жылдамдығы Маркус теориясымен сипатталады:

$$k_{ET} = (2\pi/\hbar)\,|V|^2\,(4\pi\lambda k_B T)^{-1/2}\exp[-(\Delta G^0 + \lambda)^2 / (4\lambda k_B T)] \quad (1)$$

мұндағы V – бастапқы және соңғы күйлердің электрондық байланыс матрицалық элементі; λ – қайта ұйымдасу энергиясы; ΔG^0 – процестің стандартты еркін энергия өзгерісі; k_B – Больцман тұрақтысы; T – абсолюттік температура; ħ – келтірілген Планк тұрақтысы. C_{60} өлшемі үлкен, электрон тығыздығы молекула бетінде таралған, сондықтан оның λ мәні шағын (шамамен 0,5–0,7 эВ деп бағаланады). Осыған байланысты зарядтың бөліну реакциясы ($\Delta G^0 \approx -\lambda$) тиімді болады, ал кері рекомбинация реакциясының $|\Delta G^0|$ мәні λ-дан асып, Маркус «инверсия аймағына» түседі де, оның жылдамдығы төмендейді. Осы қасиет зарядтың тез бөлінуін және баяу рекомбинациялануын қамтамасыз етеді.

2.2 Көлемдік гетеротүйіскен және фуллерен акцепторлары

Екі қабатты (жазық гетеротүйіскенді) құрылымда D/A шекарасы аз болғандықтан экситондардың көбі шекараға жетпей жойылады. 1995 жылы Ю мен Хигер тобы донор мен акцепторды (MEH-PPV және PCBM) ортақ ерітіндіден тұндырып, көлемдік гетеротүйіскен (BHJ) құрылымын ұсынды: қабатта донор және акцептор фазалары өзара өтіп кететін наноөлшемді доменді желі түзеді, сол себепті шекара ауданы күрт артады. Қазіргі күн элементтерінде ең көп қолданылған жүйе – поли(3-гексилтиофен) (P3HT) және $PC_{61}BM$ қоспасы, оның қуат түрлендіру тиімділігі шамамен 4–5%-ға жетті. Тиімділік домен өлшемін (10–20 нм) реттейтін термиялық күйдіру немесе еріткішпен өңдеу арқылы жақсартылады.

Күн элементінің негізгі сипаттамалары мына өрнектермен анықталады:

$$\eta = P_{max} / P_{in} = (J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF) / P_{in} \quad (2)$$

$$FF = P_{max} / (J_{sc} \cdot V_{oc}) \quad (3)$$

мұндағы η – қуат түрлендіру тиімділігі (PCE); P_{max} – элементтің максималды қуат тығыздығы; P_{in} – түсетін жарықтың қуат тығыздығы (стандартты AM 1,5G жағдайында 100 мВт/см²); J_{sc} – қысқа түйықталу тогының тығыздығы; V_{oc} – ашық тізбек кернеуі; FF – толтыру коэффициенті.

Көлемдік гетеротүйіскен жүйелерінде ашық тізбек кернеуі донор мен акцептор деңгейлерімен анықталады. Эмпирикалық Шарбер қатынасы бойынша:

$$V_{oc} \approx [|E_{HOMO}(D)| - |E_{LUMO}(A)|] / e - 0{,}3\ \text{В} \quad (4)$$

мұндағы $E_{HOMO}(D)$ – донордың ең жоғарғы толған орбиталь энергиясы; $E_{LUMO}(A)$ – акцептордың ең төмен бос орбиталь энергиясы; e – элементар заряд; 0,3 В – тәжірибелік түзету. Демек, акцептордың LUMO деңгейін көтеру V_{oc}-ті арттырады. Осы себепті PCBM-ге қарағанда LUMO деңгейі жоғарырақ индендік бисаддукт ICBA жасалды: P3HT:ICBA жүйесінде V_{oc} шамамен 0,8 В-қа жетіп, PCE PCBM негізіндегі жүйеге қарағанда айқын жоғары болды. Ал $PC_{71}BM$ (C_{70} туындысы) көрінетін аймақта күштірек жұтылады, сондықтан жарық жұтуы жақсарады.

Кесте 9.1 – Күн элементтеріндегі фуллерен акцепторларының салыстырмасы

Акцептор	**Негізі**	**LUMO деңгейі (шамамен)**	**Ерекшелігі**
$PC_{61}BM$	C_{60}	−3,9 эВ	стандартты акцептор, ерігіштігі жоғары
$PC_{71}BM$	C_{70}	−3,9 эВ	көрінетін аймақта жұтылуы күшті
ICBA	C_{60} бисаддукті	−3,7 эВ	LUMO жоғары, Voc жоғары
Фуллеренсіз акцепторлар	Y6 тәрізді органикалық молекулалар	−4,1 эВ шамасында	реттелетін жұтылу, тиімділігі жоғары

Соңғы жылдары органикалық күн элементтерінің рекордтық тиімділігі фуллеренсіз акцепторларға (Y6 және оның туындылары) байланысты болды: олар жарықты күштірек және кеңірек аймақта жұтады, деңгейлерін реттеу оңай. Нәтижесінде фуллерен акцепторлы жүйелердің тиімділігі (шамамен 10–11% дейін) фуллеренсіз жүйелерден (шамамен 18–20% дейін) төмен болып қалды. Дегенмен фуллерендер өзінің синтезінің қарапайымдылығымен, құрылымдық тұрақтылығымен және кең зерттелгендігімен маңызды болып қалады.

2.3 Перовскитті күн элементтеріндегі фуллерендер

Галогенді перовскитті (мысалы, метиламмоний қорғасын иодиді) күн элементтерінде фуллерендер электрондарды тасымалдау қабаты (ETL) ретінде қолданылады, әсіресе кері (p–i–n) құрылымда: перовскит қабатының үстіне C_{60} немесе PCBM буландырылады немесе тұндырылады. Фуллерен қабаты электрондарды тиімді жинап, перовскит пен электрод шекарасындағы ақауларды (дефекттерді) пассивтейді және гистерезисті азайтады. Мұндай құрылымдар икемді және тандемді (перовскит/кремний) элементтерде қолданылады. Тұрақтылықты арттыру мақсатында фуллерен қабатына химиялық модификация мен қорғаныш қабаттары енгізіледі.

3 Фуллерені бар нанокомпозиттер

Нанокомпозит – кемінде бір өлшемі нанометрлік болатын толықтырғышты матрицаға (полимер, металл, керамика) енгізу арқылы алынатын материал. Фуллерен толықтырғыш ретінде матрицаның электрлік, оптикалық, механикалық және трибологиялық қасиеттерін өзгертеді. Қасиеттері әдетте сызықты өзгермейді, өйткені композиттің құрамы мен толықтырғыштың таралуына тәуелді.

3.1 Полимерлі нанокомпозиттер

Фуллеренді полимерге екі тәсілмен енгізеді: (1) физикалық қосу – ерітіндіде немесе балқымада араластыру; (2) химиялық қосу – фуллеренді полимер тізбегіне коваленттi бекіту (негізгі тізбекте, бүйір тізбекте, тізбек шетінде, жұлдыз тәрізді құрылымда). Физикалық қосудың басты мәселесі – фуллерен агрегатының түзілуі, ал химиялық қосу біркелкі таралуын қамтамасыз етеді. Мысалдар: полимерге аз мөлшерде (шамамен 0,1–1 масс. %) фуллерен қосқанда электр өткізгіштігі мен фотоөткізгіштігі жоғарылайды (поливинилкарбазол–C_{60} жүйесі фоторефрактивті материал ретінде қолданылады); оптикалық шектеу қасиеті (жарық қарқындылығы жоғарылағанда өткізудің төмендеуі) көзді және датчиктерді лазерден қорғауда қолданылады; кейбір полимерлердің термиялық тұрақтылығы мен қаттылығы артады. Фуллеренді радикалдар қармағы ретінде қосқанда полимердің фотоқартаюы (тотығуы) баяулайды.

Композит қасиеттерін жуық бағалау үшін қоспа ережесі қолданылады. Тұтас құрылым жағдайында (толықтырғыш матрицаға параллель жүктеме бағытында) Юнг модулінің жоғарғы шегі (Фойгт моделі), ал тізбектелген жағдайда төменгі шегі (Рейсс моделі) мына өрнектермен беріледі:

$$E_c^{\mathrm{Voigt}} = \varphi E_f + (1 - \varphi) E_m \tag{5}$$

$$1 / E_c^{\mathrm{Reuss}} = \varphi / E_f + (1 - \varphi) / E_m \tag{6}$$

мұндағы E_c – композиттің Юнг модулі; E_f және E_m – толықтырғыш пен матрицаның модульдері; φ – толықтырғыштың көлемдік үлесі. Нақты композиттің модулі осы екі шектің арасында жатады. Фуллерен толықтырғышының көлемдік үлесі әдетте аз болғандықтан, механикалық қасиеттердің өзгерісі шектеулі; олардың арту себебі көбіне шекара әсері мен матрица құрылымының өзгеруімен байланысты.

Композитте электр өткізгіштік перколяциялық сипатта болады: толықтырғыш үлесі φ перколяция шегі φ_c-дан асқанда ғана өткізгіш желі түзіледі және өткізгіштік бірден артады:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t, \quad \varphi > \varphi_c \tag{7}$$

мұндағы σ – композиттің өткізгіштігі; σ_0 – толықтырғыш өткізгіштігіне байланысты тұрақты; t – критикалық көрсеткіш (үш өлшемді жүйе үшін шамамен 2).

Фуллерен өзі жартылайөткізгіш және дөңгелек пішінді болғандықтан, перколяция шегі жоғары (ұзын пішінді КНТ-дан айырмашылығы). Сондықтан өткізгіш композиттер жасау үшін КНТ мен графен тиімдірек, ал фуллерен фотоэлектрлік және оптикалық қасиеттерді өзгерту үшін қолданылады.

3.2 Металл және керамикалық матрицалы композиттер, майлау материалдары

Алюминий, мыс, магний матрицасына фуллерен (немесе фуллерен қаралары) ұнтақ металлургиясы әдісімен енгізілгенде материалдың қаттылығы мен тозуға төзімділігі артатыны хабарланған; бұл қосымшаның біркелкі таралуына және матрицамен карбид фазаларының түзілуіне байланысты. Фуллеренді майлау материалдарына қоспа ретінде қосу үйкеліс коэффициентін азайтады: шар тәрізді молекулалар «нанодөңгелек» ретінде жұмыс істейді деген болжам бар, бірақ көптеген зерттеулерде әсерді бетте түзілетін графит тәрізді қабықшамен түсіндіреді. Жоғары қысымда (шамамен 15–20 ГПа-дан жоғары) полимерленген фуллерит алынды, оның қаттылығы туралы жоғары мәндер хабарланған, алайда мұндай нәтижелер даулы. Фуллерендер сонымен қатар алмаз тәрізді (нанокристалды) қабықшалар алудың бастапқы заты ретінде қолданылады (аргон плазмасында C_{60} ыдырауы).

Кесте 9.2 – Фуллерені бар нанокомпозиттер

Матрица	Толықтырғыш түрі	Байқалатын әсер	Мәселе
Өткізгіш полимер (РЗНТ)	$PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$	фотогенерация, күн элементі	домен морфологиясын бақылау
ПВК, полистирол	C_{60} (0,1–1%)	фотоөткізгіштік, оптикалық шектеу	агрегация
Каучук, полимер	фуллерен қарасы	қаттылық, тозуға төзімділік	шикізат бағасы
Al, Cu, Mg	C_{60} (аз үлес)	қаттылық, тозуға төзімділік	біркелкі таралу, карбидтер
Майлау материалы	C_{60} қоспасы	үйкелісті төмендету	әсер механизмі дау тудырады

4 Наноэлектроника мен басқа салалардағы қолданылуы

– **Органикалық транзисторлар:** фуллерен n-типті жартылайөткізгіш қабықша ретінде өрісті транзисторларда қолданылады; вакуумда буландырылған C_{60} қабықшаларында электрондардың қозғалғыштығы шамамен 1 $см^2/(В·с)$ шамасында, оңтайландырылған жағдайда бірнеше $см^2/(В·с)$-қа дейін жетеді;

- **Молекулалық электроника:** жеке C_{60} молекуласы негізінде бір молекулалы транзистор жасалды (2000 ж.), бұл молекулалық электрониканың негізін көрсетті;
- **Донор–акцептор диадалары:** фуллерен–порфирин, фуллерен–фталоцианин диадалары фотоиндуцирленген заряд бөліну мен молекулалық фотодиодтарды зерттеуде қолданылады;
- **Кванттық технологиялар мен гибридті құрылымдар:** фуллерен ішіне металл орналастырылған эндоэдральді жүйелер кванттық ақпаратты сақтау үшін ($N@C_{60}$ ішіндегі азот атомы ұзақ спиндік когеренттілікке ие) зерттелуде; көміртекті нанотүтікшелер ішіне орналастырылған фуллерендер («бұршақ қауызы») гибридті материалдар ретінде қарастырылады;
- **Сенсорлар мен катализ:** фуллеренге негізделген қабықшалар газдарды (NH_3, O_2), ылғалды сезетін сенсорлар мен катализаторлар тірегі ретінде зерттеледі.

Қорытынды

Фуллерендер нанотехнологияда ең алдымен электрон акцептор және наноөлшемді құрылымдық блок ретінде маңызды. Органикалық фотовольтаикада олар көлемдік гетеротүйіскен принципінің негізін қалады, перовскитті элементтерде электронды тасымалдау қабаты ретінде қолданылады. Нанокомпозиттерде фуллерен полимердің фотоэлектрлік, оптикалық және кейбір механикалық қасиеттерін өзгертеді, бірақ электр өткізгіштік үшін КНТ пен графен тиімдірек. Фуллерендердің нанотехнологиядағы болашағы функционалдау арқылы қасиеттерін реттеуге, қымбат емес өндіріс әдістеріне және тұрақтылықты арттыруға байланысты.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Фуллерен неге органикалық күн элементтерінде жақсы акцептор болып саналады?
2. Көлемдік гетеротүйіскен принципін түсіндіріңіз. Оның жазық гетеротүйіскеннен артықшылығы неде?
3. Күн элементінің PCE, Jsc, Voc және FF өзара қалай байланысты?
4. Voc-ті арттыру үшін акцептор LUMO деңгейі қалай өзгертіледі?
5. Перовскитті күн элементінде фуллерен қандай қызмет атқарады?
6. Қоспа ережесі бойынша композит модулінің шектерін қалай есептейді?
7. Неге өткізгіш композиттер үшін КНТ фуллеренге қарағанда тиімдірек?

Әдебиеттер:

1. Sariciftci N.S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene // Science. 1992. Vol. 258. P. 1474–1476.
2. Yu G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions // Science. 1995. Vol. 270. P. 1789–1791.
3. Hummelen J.C. et al. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 532–538.
4. Scharber M.C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 789–794.
5. He Y., Chen H.-Y., Hou J., Li Y. Indene–C_{60} bisadduct: a new acceptor for high-performance polymer solar cells // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 1377–1382.
6. Marcus R.A., Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology // Biochim. Biophys. Acta. 1985. Vol. 811. P. 265–322.
7. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. – 688 с.