

СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 2-ФЕНИЛОКСИБЕНЗОАТА ТЕРБИЯ(III)

В. Т. Панюшкин¹, А. А. Николаев^{1*}, А. Ф. Скачков², Д. С. Скляр¹, М. Е. Соколов¹

УДК 539.216.2

¹ Кубанский государственный университет,

350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Россия; e-mail: map_kompass@mail.ru

² ПАО “Сатурн”, 350072, Краснодар, Россия

(Поступила 22 марта 2019)

Получены тонкие пленки (~100 нм) на основе 2-фенилоксибензоата тербия(III), допированного в полимерную матрицу. Содержание тербия в смеси варьировалось от 0 до 11 мас.%. Пленки получены на стекле марки К8 методом центрифужного полива из раствора смеси в хлороформе. По спектрам светопропускания пленок на стекле установлено наличие слабого просветляющего эффекта. По спектрам возбуждения и испускания люминесценции установлено переизлучение света из области 240–330 нм в 480–640 нм, где наблюдается серия максимумов люминесценции, характерных для иона Tb³⁺. Изучено влияние пленок на эффективность работы трехкаскадных солнечных элементов.

Ключевые слова: лантаноид, тонкая пленка, светопреобразование, спектр люминесценции, солнечный элемент.

The thin films (~100 nm) based on 2-phenyloxybenzoate terbium(III) doped into a polymer matrix have been obtained. The terbium content in the mixture was varied from 0 to 11 wt.%. The films were prepared on K8 glass by spin coating from a chloroform solution. The presence of a weak antireflection effect was established using light transmission spectra of the films on the glass. According to the excitation and luminescence spectra, there is reemission of light from the spectral range of 240–330 nm to the range of 480–640 nm, where a series of narrow luminescence peaks characteristic of the Tb³⁺ ion is observed. The effect of the films on the efficiency of three-stage solar cells has been studied.

Keywords: lanthanide, thin film, light conversion, luminescence spectrum, solar cell.

Введение. В продолжение исследований люминесцентных свойств лантаноидов и материалов на их основе [1] представляет интерес изучение их светотрансформирующих свойств. В [2] наиболее полно отражены данные о достижениях в этой области, а также собрана информация об исследованиях, направленных на повышение эффективности солнечных элементов (СЭ). Один из основных способов достижения такого результата — нанесение на поверхность СЭ светопреобразующих покрытий, отвечающих следующим требованиям [3]: прозрачность в спектральной области высокой эффективности СЭ; эффективное поглощение света в области низкой эффективности СЭ; люминесценция в области высокой эффективности СЭ.

Выделяются три фундаментально различных принципа светопреобразования: down-конверсия, up-конверсия, down-шифтинг [2]. Суть данных принципов заключается в следующем. По механизму down-конверсии при поглощении одного кванта света из фиолетовой или УФ области спектра проис-

LIGHT CONVERSION PROPERTIES OF THIN FILMS BASED ON 2-PHENYLOXYBENZOATE TERBIUM(III)

V. T. Panyushkin¹, A. A. Nikolaev^{1*}, A. F. Skachkov², D. S. Sklyarov¹, M. E. Sokolov¹ (¹ Kuban State University, 149 Stavropolskaya Str., Krasnodar, 350040, Russia; e-mail: map_kompass@mail.ru; ² Saturn, Krasnodar, 350072, Russia)

ходит излучение двух квантов света в красной области. Сумма энергий двух “красных” квантов равна энергии поглощенного “фиолетового” [4]. По механизму up-конверсии при поглощении двух квантов из красной и ближней ИК области спектра происходит излучение одного кванта в зеленой области спектра. Как и в предыдущем случае, сумма энергий двух поглощенных “красных” квантов равна энергии излученного “зеленого” кванта [5]. По механизму down-шифтинг при поглощении одного кванта света из фиолетовой или УФ части спектра происходит испускание одного кванта в видимой части спектра. Избыточная энергия при этом рассеивается по молекулярной решетке в виде тепловой [6].

Согласно [2], материалы, работающие по первым двум механизмам, теоретически могут принести значительно больший эффект, но исследования в этой области крайне сложны и трудоемки и с большой долей вероятности приводят к отрицательным результатам, в то время как исследования, направленные на разработку покрытий, действующих по механизму down-шифтинг, активно развиваются [7—9]. В качестве таких покрытий для кремниевых СЭ широко применяются материалы на основе соединений европия, так как последний обладает эффективной люминесценцией в красной области. Полагаем, что применение соединений тербия может оказать аналогичный эффект на трехкаскадные солнечные элементы из A^3B^5 -соединений GaInP/GaAs/Ge, максимум спектральной чувствительности которых лежит в области 450—600 нм.

Эксперимент. Тонкие пленки получали методом центрифужного полива (spin-coating). Микродозатором наносили раствор смеси в хлороформе на стеклянную подложку, после чего запускали вращение. В качестве подложки выступало стекло марки К8 толщиной ~500 мкм.

Растворы для нанесения готовили, растворяя навески полимера и комплекса в необходимом количестве растворителя (исходя из расчета концентрации полимера 10 мг/мл) с последующей обработкой растворов ультразвуком. При высоких концентрациях 2-фенилоксибензоата тербия(III) ($\geq 10\%$) для ускорения растворения комплекса растворы подогревали. Толщину пленок определяли с помощью микроинтерференционного микроскопа МИИ-4М “ЛОМО”.

Спектры возбуждения и испускания люминесценции тонких пленок зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (Люмэкс) с помощью приставки “Лягушка”, предназначенной для твердых образцов.

Результаты и их обсуждение. Изучен композитный материал, представляющий собой 2-фенилоксибензоат тербия(III), допированный в полимерную матрицу полиметилметакрилата. Толщина получаемых пленок 100 ± 5 нм.

Спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции пленок приведены на рис. 1. Видно, что пленка, поглощая свет в области $\lambda = 240\text{—}330$ нм, переизлучает в области 480—640 нм, где имеется серия максимумов люминесценции (490, 545, 585 и 620 нм), характерных для переходов иона Tb^{3+} ($^3D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ соответственно).

Зарегистрированы спектры возбуждения и испускания люминесценции пленки через стекло (рис. 2). При записи спектра возбуждения люминесценции через стекло наблюдается bathochromic сдвиг максимума на 22 нм. При этом положение максимумов в спектре люминесценции не изменяется, однако изменяется относительная интенсивность максимумов, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$: интегральная интенсивность максимума в области 620 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) относительно максимума в области 585 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) возрастает на 79.9 %, что объясняется изменением длины волны возбуждающего излучения [10].

Для полученных пленок зарегистрированы спектры светопропускания на стекле (рис. 3, а). Спектр приводится в наложении со спектром пропускания чистого стекла для сравнения (поскольку отдельно от подложки пленку получить невозможно). Как видно, спектры пропускания чистого стекла и стекла с нанесенной пленкой практически совпадают. Пленка дает лишь незначительный просветляющий эффект, выражающийся в повышении светопропускания на 0.3 % (рис. 3, б).

Для изучения влияния покрытий на эффективность СЭ исследуемый трехкаскадный СЭ помещали под излучение ртутной лампы и накрывали сначала чистым стеклом, затем стеклом со светопреобразующим покрытием. В обоих случаях определяли ток короткого замыкания на батарее с помощью лабораторного потенциостата. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 4. Результаты измерений для пленок с содержанием тербия < 10 мас.% не приводятся, так как не отличаются от измерений для пленки чистого полимера.

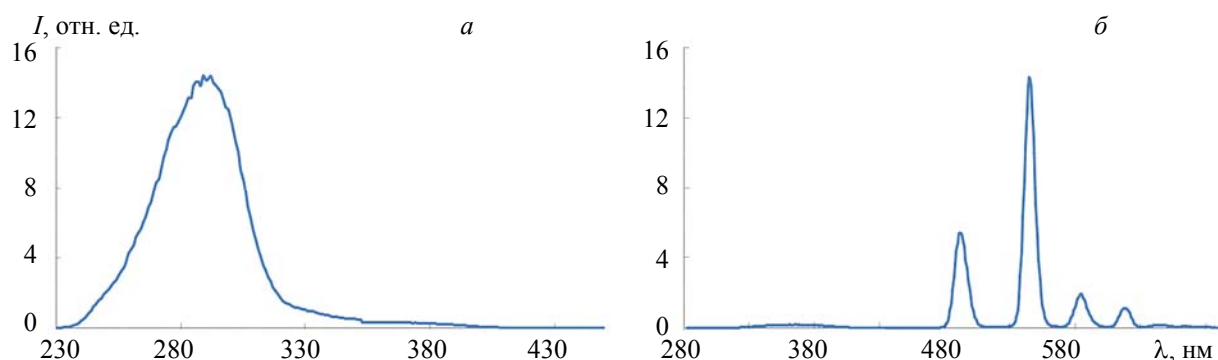


Рис. 1. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ нм}$) (а) и испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$) (б) фотолюминесценции пленки с содержанием тербия 11 мас.%; чувствительность прибора “низкая”

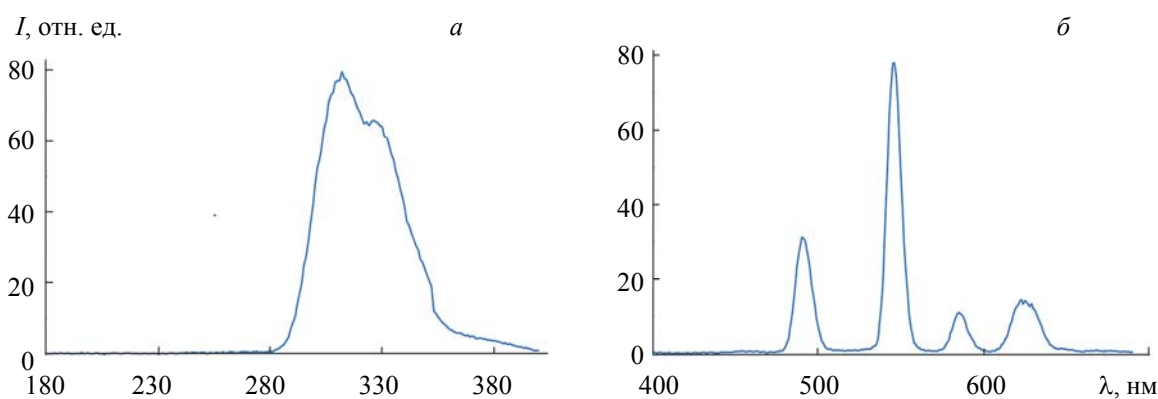


Рис. 2. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 545 \text{ нм}$) (а) и испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 312 \text{ нм}$) (б) фотолюминесценции пленки с содержанием тербия 11 мас.%, записанные через стекло; чувствительность прибора “высокая”

Т а б л и ц а 1. Результат измерений тока короткого замыкания на трехкаскадном СЭ (точность измерений $\pm 0.001 \text{ мА}$)

Чистая батарея	Чистое стекло	Стекло с покрытием		
		Полимер	10 мас.% тербия	11 мас.% тербия
0.782	0.748	0.761	0.773	0.778

По сравнению с чистым стеклом ток короткого замыкания под стеклом с полимером без включения комплекса тербия выше, что объясняется просветляющим эффектом. При добавлении в полимер комплекса происходит дальнейшее увеличение тока, что можно объяснить эффективным переизлучением пленки в зеленую область спектра.

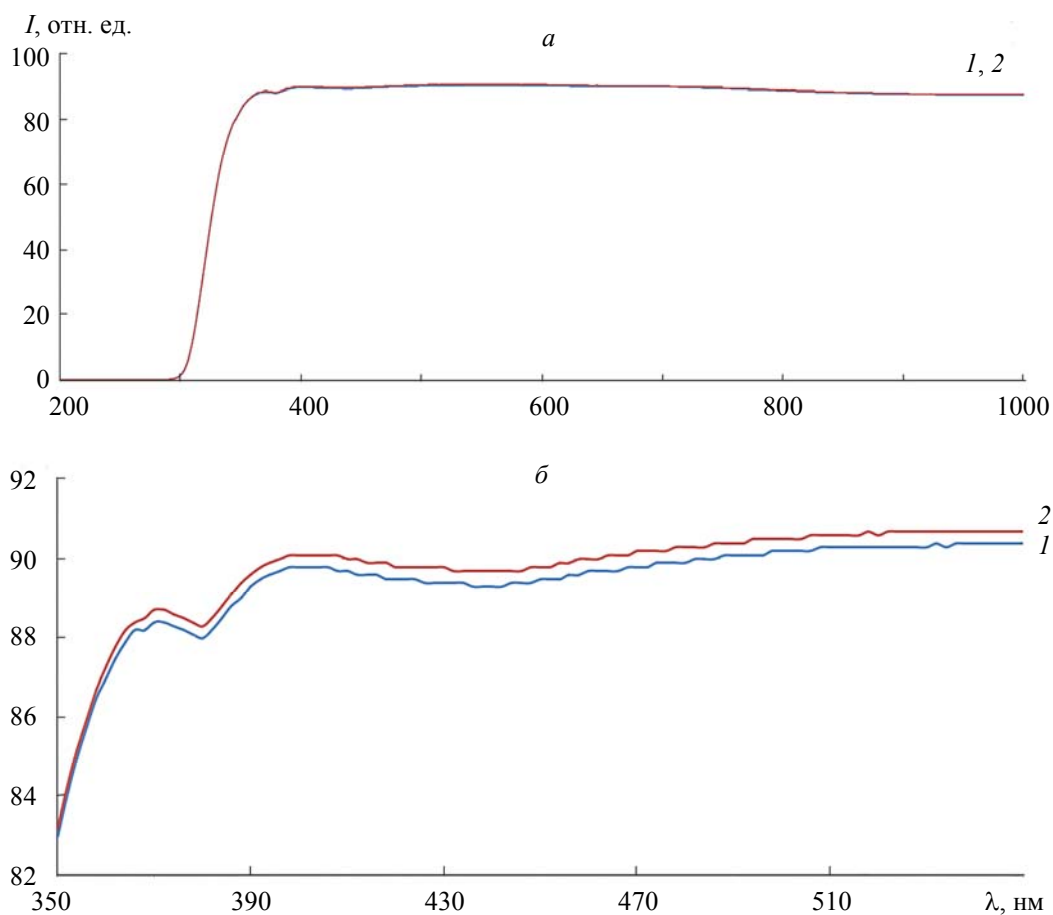


Рис. 3. Спектры светопропускания чистого стекла К8 (1) и стекла с нанесенной на него пленкой (2), содержание тербия 11 мас.% (а), в увеличивающем масштабе (б)

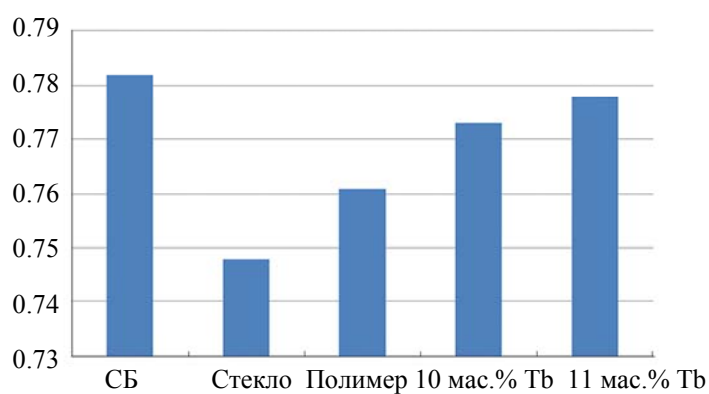


Рис. 4. Диаграмма результатов измерений тока короткого замыкания на трехкаскадном СЭ

Заключение. Пленка 2-бензоилбензоата тербия, допированного в полимерную матрицу полиметилметакрилата, способна повысить токовую эффективность трехкаскадного солнечного элемента GaInP/GaAs/Ge. Это нельзя объяснить исключительно просветляющим эффектом пленки, люминесценция комплексного соединения также вносит вклад в наблюдаемый эффект.

-
- [1] **В. Т. Панюшкин, А. А. Капустина, А. А. Николаев, А. И. Офлиди, М. А. Назаренко, Ф. А. Колоколов.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 6 (2018) 1011—1013 [**V. T. Panyushkin, A. A. Kapustina, A. A. Nikolayev, A. I. Ofliidi, M. A. Nazarenko, F. A. Kolokolov.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 1133—1135]
- [2] **J.-C. G. Bunzli, A.-S. Chauvin.** Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, **44** (2014) 149
- [3] **T. Trupke, M. A. Green.** J. Appl. Phys., **92**, N 3 (2002) 1668—1674
- [4] **J. Zhou, Yu. Teng, S. Ye, X. Liu, J. Qiu.** Opt. Mater., **33**, N 2 (2010) 153—158
- [5] **Z. R. Abrams, A. Niv, X. Zhang.** J. Appl. Phys., **109**, N 11 (2011) 114905
- [6] **Y. C. Chen, W. Y. Huang, T. M. Chen.** J. Rare Earths, **29**, N 9 (2011) 907—910
- [7] **C. L. Cheng, J. Y. Yang.** IEEE Electr. Device Lett., **33**, N 5 (2012) 697—699
- [8] **Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe.** J. Electrochem. Soc., **159**, N 3 (2012) J72—J76
- [9] **D. Chen, Y. Wang, M. Hong.** Nano Energy, **1**, N 1 (2012) 73—90
- [10] **D. Singh, K. Singh, Sh. Bhagwan, R. K. Saini, R. Srivastava, I. Singh.** Cogent Chemistry, **2** (2016) 1134993