

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 50, № 1, 2014

УДК 535.3;544.174.2;544.77.051;546.650;546.221.1;547.1

Светоизлучающие материалы — активные компоненты люминесцентных солнечных концентраторов

В. М. Гранчак¹, Т. В. Сахно², С. Я. Кучмий¹

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Полтавский университет экономики и торговли
ул. Ковалюка, 3, Полтава 36014, Украина

Рассмотрены современные достижения в исследовании флуоресцентных материалов различной природы — органических красителей, координационных соединений металлов, полупроводниковых квантовых точек, которые используются при разработке люминесцентных солнечных концентраторов. Проанализированы преимущества различных типов люминофоров и имеющиеся у них недостатки, а также влияние плазмонных эффектов в наночастицах металлов, природы матрицы и др. на эффективность люминесценции концентраторов.

Ключевые слова: люминесценция, органические красители, комплексы металлов, полупроводниковые квантовые точки.

Введение

Во всем мире в последние годы интенсивно развиваются исследования, связанные с поиском и техническими разработками нетрадиционных экологически чистых и дешевых источников энергии как альтернативы атомной и тепловой энергетике. Речь идет об энергии солнечного излучения. Ограничением на пути более широкого его использования является низкая плотность солнечной радиации у земной поверхности. Для преодоления этого препятствия необходимо применять концентраторы солнечной энергии. Классические концентраторы на основе параболических и цилиндрических зеркал

обладают существенными недостатками, такими как высокая парусность, требующая мощного ветроустойчивого крепления, наличие системы слежения за положением Солнца. Еще один недостаток — быстрое и сильное запыление отражающей поверхности зеркал. Кроме того, такие концентраторы не работают в пасмурную погоду. Всех этих недостатков лишены люминесцентные солнечные концентраторы. Обзор работ, посвященных их исследованию, можно найти в работах [1—13].

Люминесцентные солнечные концентраторы (ЛСК) в основном состоят из большой стеклянной или прозрачной полимерной пластины, листа, пленки, волокна, тесьмы, плетения или покрытия, кото-

рые активированы молекулами окрашенного флуоресцирующего вещества. Красители поглощают определенные длины волн из падающего на них солнечного света и переизлучают энергию во всех направлениях в более длинноволновой области спектра. Часть этого света испытывает полное внутреннее отражение и попадает на фотогальванический элемент, который находится в торцах изделия.

Люминесцирующие вещества (люминофоры) — активные компоненты ЛСК можно разделить на три основных класса — органические красители, координационные соединения металлов, а также квантовые точки полупроводников. Каждый из этих классов имеет достоинства и недостатки.

Важными особенностями ряда органических красителей являются: высокий квантовый выход люминесценции; доступность в широком диапазоне длин волн поглощения и излучения; высокая растворимость в большинстве прозрачных полимеров, которые применяются для моделирования концентраторов, и, что немаловажно, их относительная дешевизна. Однако у многих красителей наблюдается сильное перекрытие спектров поглощения и излучения, что уменьшает эффективность их использования в результате потерь из-за реабсорбции* [14], хотя известны органические люминофоры, характеризующиеся значительным красным смещением полос люминесценции относительно спектра поглощения (так называемый стоксов сдвиг) [15, 16]. Кроме того, органические красители нестабильны, в особенности при действии УФ-облучения, и все это значительно уменьшает КПД солнечных концентраторов.

В противоположность органическим красителям неорганические люминесцентные материалы характеризуются высокой термической устойчивостью, а соли редкоземельных элементов практически не имеют реабсорбции. Кроме того, фотостабильность многих неорганических соединений превосходна, особенно минералов, окраска которых держится тысячи лет. Однако растворимость неорганических красителей в полимерных материалах не очень высока, что ограничивает их использование в качестве активных компонентов ЛСК. Кроме того, низкая квантовая эффективность люминесценции и малые коэффициенты экстинкции большинства неорганических соединений требуют их высокой концентрации, а с учетом их низкой растворимости и наличия кон-

центрационного тушения использование их в солнечных концентраторах является весьма проблематичным, хотя предприняты попытки решения этих проблем [17], о чем будет сказано ниже.

В последнее время появились публикации по использованию в качестве люминофоров в ЛСК квантовых точек (КТ) полупроводников [18]. По сравнению с органическими люминофорами квантовые точки характеризуются более высокой фотостабильностью и, как правило, большим стоксовым сдвигом, что дает возможность ограничить потери из-за реабсорбции [19]. Их полосы поглощения намного шире и захватывают видимую и УФ-области солнечного спектра, а их положение, как и полос люминесценции, можно изменять в довольно широких пределах лишь простым выбором размера и формы нанокристаллов. Квантовые выходы люминесценции КТ могут принимать различные значения. Например, в работе [18] описано получение КТ с квантовым выходом 100 %, тогда как в работе [19] сделан вывод, что коммерческие квантовые точки неприменимы как активные компоненты ЛСК из-за малого квантового выхода. Однако в целом КТ пока еще не могут обеспечить высокий квантовый выход люминесценции, в лучшем случае он составляет около 0,8 [20], что недостаточно для их использования в ЛСК. Хотя в последнее время появились работы, направленные на повышение квантовых выходов эмиссии КТ и увеличения срока их службы, однако квантовые точки, сочетающие в себе все необходимые свойства для ЛСК, пока не получены [21].

Идеальный люминесцентный материал должен иметь [22—24]: интенсивное поглощение в области низкой светочувствительности фотоэлектрических преобразователей (ФЭП); квантовый выход люминесценции около 100 %; максимальное перекрытие кривых испускания люминофора и чувствительности ФЭП; полосу излучения в диапазоне наибольшей чувствительности коммерческих ФЭП — 1000 нм; малое температурное и концентрационное тушение; хорошую растворимость в полимерах; срок службы не менее 20 лет; низкую стоимость; экологичность получения и утилизации и др. Квантовые точки, такие, например, как селенид свинца, отчасти удовлетворяют лишь первым двум требованиям: их люминесцентная квантовая эффективность достигает 81 % [25], но результаты плохо воспроизводимы, что связано с невысокой стабильностью их работы.

Таким образом, можно сказать, что на данный момент ни один из люминесцирующих материалов не обладает всеми необходимыми характеристиками для его применения в ЛСК. Можно полагать, что результаты исследования свойств различных существующих материалов в их комбинации и поиск

* Реабсорбция — эффект поглощения фотонов люминесценции вещества в области перекрытия полос поглощения и люминесценции. При этом сильно ослабляется интенсивность люминесценции в коротковолновой части спектра.

новых люминофоров станут определяющими для будущего ЛСК.

Настоящий обзор посвящен последним достижениям в разработке люминофоров для ЛСК. В нем подробно рассмотрены преимущества различных типов люминофоров и имеющиеся у них недостатки, от чего в полной мере зависит эффективность концентраторов в преобразовании энергии Солнца.

Органические красители

Как известно, длину волны поглощения органического красителя можно рассчитать по формуле [26]

$$\lambda_{\text{абс}} = \frac{8mC_0}{h} \frac{L^2}{N+1},$$

где m — масса электрона; C_0 — скорость света в вакууме; L — длина плоской цепи π -сопряжения; h — постоянная Планка; N — число π -электронов. Исходя из этого, можно сказать, что полоса поглощения органических красителей определяется длиной цепи и числом π -электронов сопряженной плоскости молекулы [27], т. е. чем больше длина π -сопряжения, тем больше длина волны поглощения красителя.

Сегодня наиболее часто встречающиеся органические красители для использования в ЛСК можно в основном отнести к нескольким молекулярным классам: кумарины [4, 28—30], полиметины, мероцианины на основе малонитрила [22, 31—33], лактоны, нафталинимиды [34], оксазины, перилены, периленибисимиды [35—37], периленибисимидазолы, фталоцианины [38], порфирины, белковые комплексы — фикобилисомы [39], флуореноны [40], пирометены, родамины и сульфородамины, третиаминовые производные тетрациано-*p*-хинондиметана [41], тиоксантены, изовиолантроны, коммерческие красители фирмы BASF и др. Ряд органических красителей из этих классов, наиболее часто использующихся при разработке ЛСК, и их характеристики приведены в табл. 1. Как видно, большинство из них обладает довольно высокими квантовыми выходами фотолюминесценции — около 0,8—1,0, значительными коэффициентами экстинкции — 10^4 — 10^6 $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, их полосы поглощения захватывают область от 350 до 620 нм. Кроме того, они имеют, как правило, хорошую растворимость в полиметилметакрилате (ПММА) и других полимерных матрицах, неплохую термо- и фотостабильность. Мы не будем детально анализировать все свойства исследованных красителей, так как многие из них подробно рассмотрены в обзоре [2], посвященном люминесцентным солнечным концентраторам — от их конструирования до использования. В нашем же исследовании мы больше

внимания уделим таким вопросам, как пути снижения перепоглощения красителя, увеличение стока сдвига, возможности увеличения квантового выхода люминесценции и повышения фотостабильности люминофоров [16, 45].

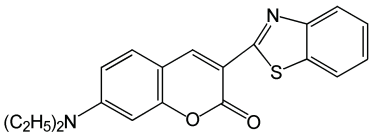
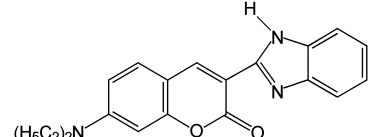
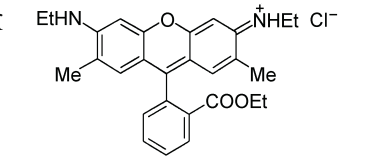
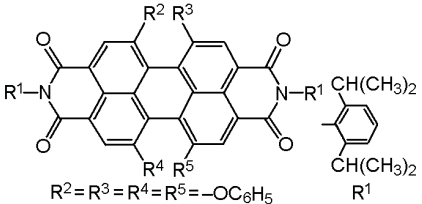
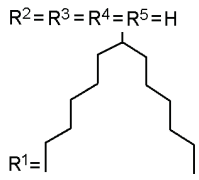
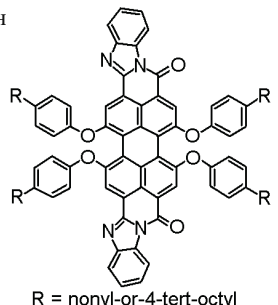
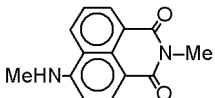
В работе [35] описан синтез красителя на основе перилениперинона (табл. 1) и приводится его оценка как потенциального активного компонента люминесцентных солнечных концентраторов. При сравнении его показателей с красителем люмоген красный 305 (Lumogen F Red 305) установлено, что его полоса поглощения расположена на 50 нм в более длинноволновой области при довольно высоком квантовом выходе излучения. Кроме того, этот краситель в тестовых экспериментах показал неплохую светостойкость. Причем измерения флуоресценции красителей проводились в двух различных растворителях — толуоле и ксилоле, а также в поликарбонате, где квантовый выход люминесценции составил около 0,9.

Известно, что перилени сам по себе имеет не очень хорошую фотостабильность, однако благодаря легкости электрофильного замещения и введения больших групп в перилениновое ядро можно не только изменить фотостабильность, но и повысить его люминесцентную эффективность за счет снижения самопоглощения. В работе [46] был достигнут значительный батохромный сдвиг полос поглощения и излучения периленинового красителя после хлорирования его ядра. Введение в ядро тетрафеноксильных групп также приводит к смещению его полосы поглощения в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 578$ нм), при этом он излучает при 613 нм с квантовым выходом 0,96 и повышается его фотостабильность. В работе [34] показано, что, заменяя концевые группы или изменяя протяженность цепи сопряжения молекулы органического красителя, можно управлять всеми его важными свойствами как активного элемента в ЛСК.

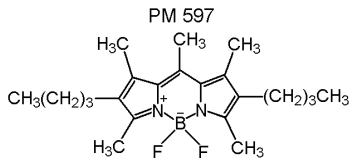
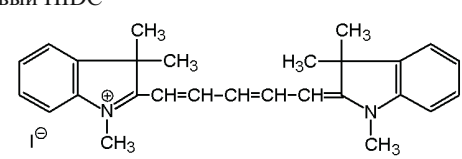
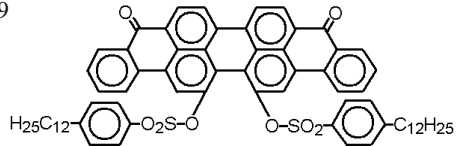
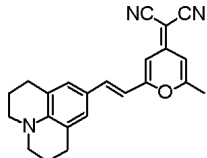
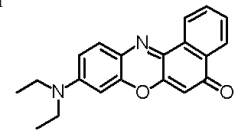
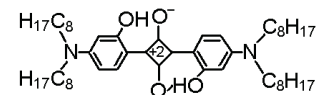
Еще одна возможность для увеличения стока сдвига — это изменение с помощью заместителей геометрии молекул [15]. Как показано в работах [2, 42], такие изменения приводят к значительному увеличению светостойкости и повышению квантового выхода люминесценции. Атомы хлора в качестве заместителей вводили в соединения типа диамидоперилена. При этом следует отметить, что хлорирование не удлиняет общую цепь сопряжения и практически не изменяет положения максимума полосы поглощения, но приводит к батохромному сдвигу полосы испускания на 11 нм. Рентгеноструктурные исследования показали, что в результате отталкивания между атомами хлора происходит искажение структуры молекулы перилена: одна половина периленинового скелета искривляется на 42° по

Таблица 1

Органические красители, наиболее часто использующиеся при исследовании ЛСК ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ — положение максимума полосы поглощения; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ — положение максимума полосы люминесценции; ε — молярный коэффициент экстинкции; φ — квантовый выход люминесценции)

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм (Среда)	ε , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм (Среда)	φ , % (Среда)	Литература
Кумарин 6 	458 (Этанол)	42000	505 (Этанол)	78	[11, 12]
Кумарин 7 	433 (Этанол)	50000	493 (Этанол)	70	[11, 12]
Родамин 6Ж 	530 (Этанол)	97000	556 (Этанол)	95	[11, 12]
Перилен: Lumogen F Rot(Red) 305 	578 (ПММА)	44000	613 (ПММА)	96	[11, 4, 42]
Перилен-73 	526 (CHCl_3)	87000	534	100	[4]
Периленпиренон 	630 (НФ) 630 (Т-ОФ)	63700 61200	666	86 (ПК) 96	[33] [33]
4-Метиламино-N-метил-1,8-нафталимид 	438 (ДМФА)	$\log \varepsilon = 3,83$	520 (ДМФА)		[11, 12]

Окончание таблицы 1

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм (Среда)	ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм (Среда)	ϕ , % (Среда)	Литература
Пирометены 	524 (Этанол) 525 (ТМ)	69500	557 (Этанол) 570 (ТМ)	72	[43, 44]
Цианиновый НИДС 	693 (Этанол) 648 (ПММА)	230000	668 (ПММА)	25	[11, 12, 45]
BASF-339 	578 (ПММА)	53000	615 (ПММА)		[11, 12, 47]
ДСМ2 	497 (ТГФ)		605 (ТГФ)	40	[48]
Нильский красный 	554 (MeOH) 484 (<i>n</i> -Гептан)		638 (MeOH) 554 (<i>n</i> -Гептан)	38 48	[48]
Скварилиевый 	656 (НР)		667 (НР)		[48]

Примечание. НФ — нонилфенол; ПК — поликарбонат; *m*-ОФ — 4-*трет*-октилфенол; MeOH — метанол; ПММА — полиметилметакрилат; ТГФ — тетрагидрофуран; ДМФА — диметилформамид; НР — неполярные растворители; ТМ — твердая матрица.

отношению к другой, что приводит к большим изменениям электронных оболочек в возбужденном состоянии и, как следствие, к увеличению стока сдвига. Квантовый выход флуоресценции таких соединений несколько ниже, но хорошая стабильность и более высокая растворимость в полимерной матрице позволяют рекомендовать их для применения в ЛСК.

Совсем недавно была предпринята попытка синтеза красителя с использованием перилентетракарбоксидимида (PDI) при его взаимодействии с производным антрахинона по ядру перилена [47]

(схема 1). Отметим, что незамещенный PDI имеет оранжевую окраску и светло-желтый цвет флуоресценции. Внедрение же антрахинонового заместителя в ядро перилена вызвало красное смещение в поглощении и излучении со стоковым сдвигом 49 нм (соединение 3). Фотоциклизация соединения 3 под действием света привела к фиолетовому смещению полосы поглощения и к излучению в красной области спектра со стоковым сдвигом 79 нм (соединение 4).

Хотя эти соединения, как установлено в работе [47], обладают довольно интенсивной люминесцен-

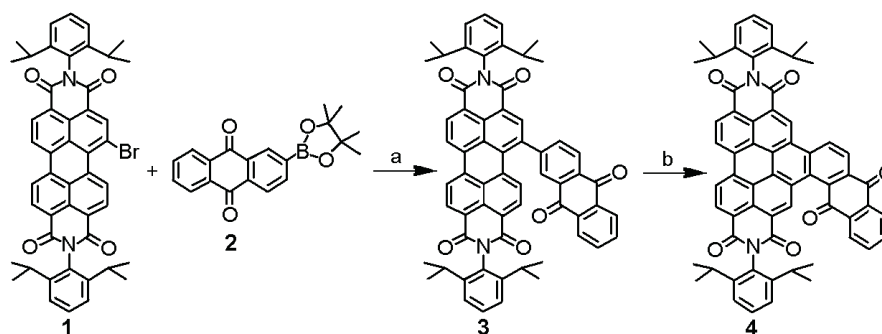


Схема 1. Схема синтеза антрахиноновых производных перилентатракарбосидиимида.

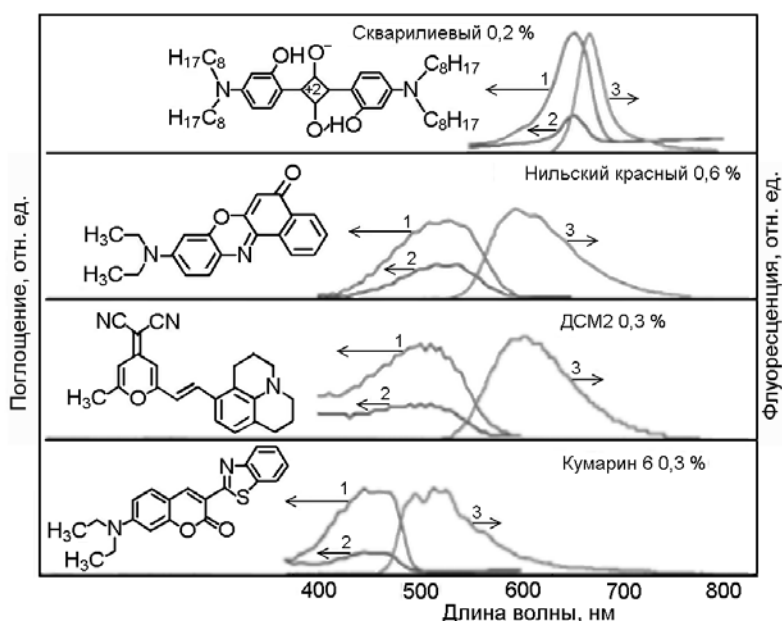


Рис. 1. Поглощение параллельно (1) и перпендикулярно (2) поляризованного света и люминесценция (3) в линейно-поляризованном ЛСК (LP-ЛСК) из четырех различных люминофоров (с одним красителем и жидким кристаллом MLC-2091 в качестве материала-хозяина). Концентрация каждого красителя такая же, как и в LP-ЛСК с несколькими красителями.

цией, однако, на наш взгляд, их использование в ЛСК проблематично, так как их фотостабильность может быть невысокой из-за реакции циклизации, которая протекает в растворе при облучении довольно легко и сопровождается снижением выхода эмиссии. Правда, в полимерной матрице при ее жесткости этот процесс, по всей видимости, будет менее заметен, но при длительной эксплуатации, вероятнее всего, также может иметь место. Таким образом, результаты, полученные в этой работе и в ряде других, например [15, 45], показали, что при введении различных заместителей в состав молекул органических красителей можно варьировать протяженность их остова или геометрию в основном и возбужденном состоянии, а это приводит, в частности, к изменению люминесцентных свойств, что важно при их использовании как активных элементов ЛСК. Однако необ-

ходимы дополнительные исследования по проверке фотостойкости красителей в полимерной матрице.

Еще одной характеристикой, важной для эффективной работы ЛСК, является ширина полос в спектрах поглощения красителей: чем они шире, тем больше света поглощается и тем большую эффективность имеет концентратор. Для увеличения эффективности предлагают, например, вводить в полимер четыре разных красителя, перекрывающие поглощение во всей видимой области спектра, кроме области около 600 нм [48]. К таким люминофорам относятся кумарин 6 (3-(2-бензотиазолил)-7-(диэтиламино)кумарин), ДСМ2, нильский красный и скварилиевый краситель (рис. 1, табл. 1). Оказалось, что красители ряда сквариина особенно привлекательны в качестве основы для сбора энергии в таких системах.

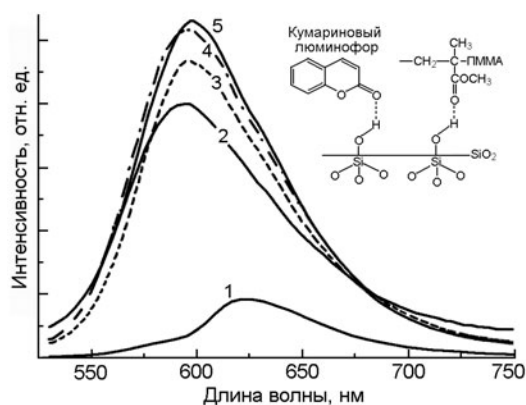


Рис. 2. Спектры флуоресценции кумаринового красителя в пленках ПММА/SiO₂ с различным содержанием наночастиц двуокиси кремния: 1 — 0; 2 — 6·10⁻³; 3 — 4·10⁻³; 4 — 2·10⁻³; 5 — 1·10⁻³ моль/л. Вставка: схема взаимодействия молекул красителя и ПММА с поверхностью окиси кремния.

Как уже отмечалось, эффективность поглощения и испускания света многими органическими люминофорами связана с их структурой. Они часто имеют предпочтительное направление для поглощения и/или излучения света — явление, которое может быть использовано для улучшения выхода люминесценции концентраторов солнечной энергии, если молекулы специально ориентированы. Это можно легко сделать с помощью жидких кристаллов в качестве материала-«хозяина». По проблеме ориентации молекул в ЛСК опубликован ряд работ [49—52]. В частности, в работе [49] предложены унифицированные красители для улучшения эффективности поглощения падающего света с тем, чтобы избежать его потерь. Они также могут использоваться для направления излучения на два края пластины, а не на четыре, что позволяет повысить эффективность концентратора, разместив ФЭП только на концах пластин, которые предпочтительны для излучения ориентированных красителей [50]. При этом используются дихроичные молекулы красителя, линейно ориентированные в плоскости подложки. Такие линейно поляризованные ЛСК (LP-ЛСК) в первую очередь поглощают свет, для которого вектор электрического поля параллелен дипольному моменту молекул красителя, в результате чего оптическое пропускание в таких ЛСК линейно поляризовано — так же, как в обычном поляризаторе.

В этом плане созданы и исследованы LP-ЛСК с молекулами люминофора в форме стержня кумарина 6 в среде полимеризуемых нематических жидких кристаллов — идентичных типичной системе «хозяин — гость» [51, 52]. Для улучшения сбора внутреннего излучения во всей видимой области спектра предпочтительно создание LP-ЛСК, в

котором используется несколько молекул красителя, с организацией каскада передачи энергии. Такой подход реализован в LP-ЛСК на основе двух молекул красителей — 4-дицианометил-6-диметиламино-стирол-4Н-пирана (ДСМ) и кумарина 6 [53]. В качестве хозяина выбран нематический жидкий кристалл LC 242 фирмы BASF.

Подавление образования эксимеров, димеров, а также динамического концентрационного тушения красителя тоже приводит к существенному усилению флуоресценции. Как оказалось, этого можно достигнуть включением флуорофора в аддукт полимера. Так, в работе [54] исследовали ЛСК, полученные полимеризацией метилметакрилата с кумариновыми красителями и окисью кремния. Зафиксированное усиление люминесценции (рис. 2) объясняется именно взаимодействием молекулы красителя и молекулы полиметилметакрилата посредством водородной связи с окисью кремния, т. е. стабилизацией красителя в полимерной матрице. Оказывается, при таком взаимодействии не происходит образования димеров и эксимеров красителя и не тушится люминесценция с увеличением его концентрации, т. е. нет концентрационного тушения. В работе [45] отмечается, что выигрышным в этом плане может быть ковалентное связывание красителя с полимером, а также использование высоко полярных матриц, содержащих функциональные группы, склонные к нуклеофильной и электрофильной сольватации молекул красителей, и др.

Особого внимания заслуживают исследования ЛСК с применением нанопористых материалов (цеолиты, массивы кремнезема, золь-гель стекла и т. п.) [43, 45, 55—58], что способствует повышению фотостабильности молекул красителей в каналах нанопористого материала, устранению эффекта самопоглощения в результате передачи энергии, а также увеличению квантового выхода флуоресценции таких материалов. Так, например, в цеолитах можно поместить 2 красителя — один донорного типа, а другой акцепторного. При этом энергия электронного возбуждения передается вдоль каналов цеолита по механизму Ферстера от донора на акцептор, который затем излучает свет в диапазоне длин волн, где донор не поглощает.

Исследования влияния состава матрицы (кварц, стекло, ПММА и два вида поликарбонатов) для ЛСК с использованием 0,2 % люмогена красного 305 в качестве люминофорного покрытия проведено в работе [59]. Нанесение органических селективных светоотражающих зеркал для уменьшения потерь фотонов через поверхность ЛСК на основе этого люминофора обеспечивало отражение от поверхности 91 % излучаемых фотонов обратно в устрой-

ство [60]. Уменьшение реабсорбции за счет снижения концентрации красителя или нанесения тонкого слоя люминофорного покрытия на поверхность прозрачных пластин привело к увеличению КПД в ЛСК на 30 и 27 % соответственно.

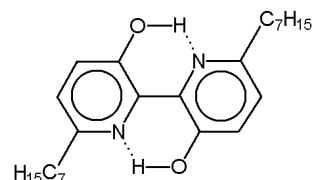
Цеолиты, содержащие более двух красителей, могут использоваться для организации каскадной передачи энергии и регулирования поглощения ЛСК и спектров излучения. На основе этой общей концепции в дальнейшем возможна оптимизация красителей путем проектирования как электронного перехода, так и ориентации их дипольных моментов. Дополнительные разработки включают получение материалов с большим диаметром каналов, расширение круга красителей — потенциальных доноров и акцепторов энергии. В частности, используется синтез мезопористых кремнеземов с узким распределением пор по размерам и определенной морфологией, а также содержащих селективные функционализированные наружные и внутренние поверхности для обеспечения индивидуальных условий для «гостей» [55]. В идеальном случае должна быть обеспечена возможность регулирования свойств в системе «хозяин — гость» для высокоэффективного сбора света и передачи энергии в ЛСК.

Такие «антенные системы» в цеолите предложены в работе [56] для решения проблемы самопоглощения с помощью красителя, внедренного как «антенна» в цеолит. Кристаллы цеолита заполнены большим количеством красителей — доноров энергии, поглощающих свет, и сравнительно небольшим числом акцепторных красителей, с которых и происходит излучение с большим стоксовым сдвигом [55].

Другой аспект этой проблемы — использование наночастиц благородных металлов для повышения флуоресценции органических молекул. Так, совсем недавно опубликована работа, где исследован устойчивый коллоидный раствор наночастиц серебра в воде [57], обладающий плазмонным резонансом на длине волны $\lambda = 430$ нм. Обнаружено усиление флуоресценции молекул родамина 6Ж в присутствии наночастиц серебра на поверхности силохрома, а также в матрице поливинилового спирта на серебряных пленках, полученных электроосаждением, причем на шероховатых пленках проявляется плазмонный резонанс на длине волны $\lambda \approx 400$ нм. В работе [58] приведены данные по увеличению эмиссии люмогена красного 305 наночастицами золота, диспергированными в полимерной матрице полисилоксанового каучука. Величина квантового выхода эмиссии зависит от концентрации золота: при ее повышении флуоресценция красителя уменьшается. В нанокompозитных пленках ПММА, легированных смесью кумариновых красителей и нано-

частицами серебра и золота (размером 60 и 100 нм соответственно), также установлено повышение квантового выхода флуоресценции смешанных красителей кумарина, и эти системы предложены для преобразования солнечной энергии в плазмонных тонкопленочных ЛСК [61].

В работе [62] исследовали люминесценцию красителя дигептил-бипиридил-диола



который характеризуется большим стоксовым сдвигом. Включение этого красителя в пленку ПВХ-бутираля дает устойчивое люминесцентное состояние и удовлетворительный срок службы. При этом наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции примерно на 34 % в присутствии наночастиц серебра. Благодаря этому данная система была предложена в качестве потенциального кандидата для повышения эффективности ЛСК.

Эффекты взаимодействия между островками серебра и флуоресцентными молекулами красителя детально изучены теоретически и экспериментально [63]. Кроме того, для выяснения природы такого взаимодействия в ЛСК исследовали влияние на этот процесс структуры частиц серебра. Так, в работе [64] описывается передача энергии между молекулами флуоресцентного красителя и мелкими частицами серебра, что повышает интенсивность поглощения и флуоресценции красителя при условии, что частицы серебра имеют подходящий размер и форму. Этот механизм обеспечивает возможность расширения спектра поглощения красителей, которые могут быть использованы в ЛСК, при увеличении квантового выхода флуоресценции и долгосрочной стабильности красителей. Все это свидетельствует о стимулировании флуоресценции красителей плазмонными эффектами металлических нанокристаллов. Полученные на сегодняшний день результаты обеспечивают обнадеживающий фундамент для дальнейшего развития исследований в этом направлении. Вполне возможно, что будущее в исследованиях материалов для ЛСК на основе органических красителей состоит в использовании плазмонных эффектов для повышения эффективности излучения материалов, что позволило бы привлекать для ЛСК люминофоры с потенциально более низкой квантовой эффективностью [64, 65].

Еще одним важным моментом для использования органических люминофоров в ЛСК является их

фотостабильность. Фотодеградация красителя в полимерах, как правило, может проходить несколькими путями. Один из них — непосредственное взаимодействие молекулы красителя с квантами света, которое ведет к фоторазложению или фотопревращению его молекул. Второй — атака на молекулу красителя различных ингредиентов — как полученных в результате фотопревращений исходных молекул полимерной матрицы, так и остаточных молекул, которые использовались при полимеризации или обработке материала матрицы, а также взаимодействие с синглетным кислородом. В качестве примера можно привести уменьшение люминесценции красителей в ЛСК, вызванное донорными и акцепторными молекулами, которые присутствуют в полимерной матрице. С их участием при солнечном освещении молекула красителя в возбужденном состоянии восстанавливается, формируя неизлучающий стабильный анион, либо окисляется с образованием неактивного катиона.

Непосредственное взаимодействие молекулы красителя с солнечным светом легко может приводить к молекулярным изменениям. Фотохимическое разложение молекулы красителя приводит к уменьшению поглощения, а следовательно, к снижению интенсивности флуоресценции, либо же к фиолетовому смещению в поглощении и эмиссии. Сравнение светостойкости нескольких видов красителей, в том числе таких как родамины, кумарины, перилены, нафталинимиды, тиоксантены, лактоны и пирометены, показало, что перилены различного строения и красители серии BASF имеют лучшую светостойкость. Они работают хорошо как под действием УФ-, так и видимого света. Есть несколько путей повышения надежности красителей и светостойкости ЛСК. Для этого используют вещества, поглощающие УФ-свет, — светостабилизаторы, механизм действия которых сводится к улавливанию активных радикалов, вызывающих деструкцию полимера, либо в молекулы красителя вводят заместители, защищающие его активные группы.

Так, недостаточную устойчивость дибутилового эфира перилена авторы [42] связывают с повышенной реакционной способностью положений 4 и 10 перилена и предлагают блокировать их акцепторными группами —CN, —SO₂, —C₆H₅. Замечено, что цианогруппы почти не влияют на положение полос поглощения и люминесценции, но значительно увеличивают фотостабильность молекул. В этой же работе [42] установлено, что в ряду производных виолантрона фотохимическая стойкость зависит от природы заместителя. Лучшими оказались соединения с группой —SO₂, —C₁₂H₂₅, но они имели низкую термостабильность.

Можно ожидать, что использование цеолитов, других нанопористых материалов, а также неорганических теплоотводящих матриц [16, 45] будет способствовать повышению стабильности красителей. Об этом свидетельствуют результаты исследований, приведенные в работах [55, 66], в которых пористые материалы помогли решить не только проблему самопоглощения, но и увеличить фотостабильность красителей, по мнению авторов, благодаря их герметизации в каналах цеолита.

Исследования образцов, активированных родамином 6Ж, родамином Б и флуоресцеином, в интервале температур 25—100 °С показали их различную термическую стойкость [2]. Наименее устойчивым оказался родамин Б, более устойчивым — родамин 6Ж, а наиболее стойким — флуоресцеин. В этой же работе проводили циклические испытания образцов с родамином 6Ж, моделирующие условия эксплуатации ЛСК: 20-минутный разогрев до 74 °С сменялся охлаждением до комнатной температуры в течение 1 ч. При этом в такой же последовательности происходило изменение относительной интенсивности свечения образцов от 1,00 до 0,75 в первом цикле и от 0,9 до 0,7 в последующих. Величина интенсивности свечения не уменьшалась при 75 °С с увеличением числа циклов и составила 0,72, тогда как при комнатной температуре происходило ее постоянное снижение. Полученные результаты объясняются процессами димеризации красителя.

Сравнение образцов, облучаемых ксеноновой лампой в течение 96 ч при комнатной температуре и температуре 60 °С, показало [25], что результатом воздействия температуры явилось ухудшение прозрачности на 7—10 % по сравнению с ненагреваемым образцом. На такую же величину происходило уменьшение величины экстинкции для люмогена F 300 после нагрева образцов в течение 30 мин до 250 °С (в неорганическом стекле) [67].

В целом, как отмечается в работах [16, 45], перспективным является создание гибридных органико-неорганических матриц, сочетающих разнообразие физико-химических и оптических свойств органических составляющих и преимущества неорганических компонентов, в частности их превосходные теплофизические свойства.

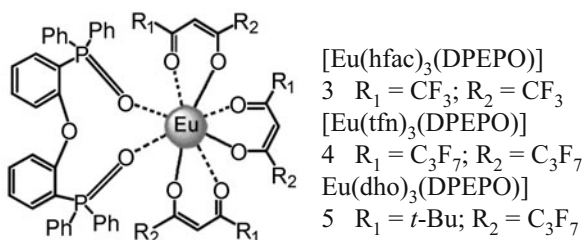
Неорганические красители

Первое упоминание о флуоресцентных комплексах с неорганическими красителями на основе Nd³⁺ опубликовано еще в конце 70-х годов прошлого столетия [68]. При этом отмечалась их высокая термо- и фотостабильность и отсутствие реабсорбции. В работах, опубликованных несколько позже (см., например, работу [69] и ссылки в ней),

Рис. 3. Спектры поглощения и флуоресценции люминофоров на основе Sm^{2+} .

предпринята попытка исследовать неорганические красители с многими ионами, в том числе Cr^{3+} и редкоземельных элементов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , UO_2^{2+} , Yb^{3+} . Так, ионы Cr^{3+} имеют две полосы поглощения в области 450 и 650 нм и люминесцируют с максимумом при 850 нм, т. е. со сдвигом на 200 нм, без реабсорбции. Однако большим недостатком этих красителей является низкая квантовая эффективность — 17 % в силикатных стеклах и 20 % в литий-лантанидных фосфатных стеклах.

Вообще, соли редкоземельных ионов являются перспективными люминофорами, так как они, как правило, имеют большие стоксовы сдвиги. Однако как неорганические люминофоры (например, соли неодима, уранила), так и комплексы редкоземельных элементов [70], изученные до настоящего времени, поглощают только ограниченную часть солнечного спектра. При рассмотрении оптимальных свойств люминофоров нужно учитывать, что это будут компромиссные варианты, поскольку небольшая реабсорбция подразумевает большой спектральный сдвиг между поглощением и излучением. Это означает, что спектр поглощения не может распространяться слишком далеко в длинноволновую область. В работах [70, 71] сообщается о разработке ЛСК на основе трех комплексов европия, содержащих в координационной сфере различные лиганды, поглощающие свет.



Эти комплексы обладают высокими квантовыми выходами люминесценции (до 0,76) в растворе и сопоставимыми значениями в полиметилметакрилате (от 0,73 до 0,85). Благодаря механизму передачи энергии между поглощающим лигандом и излу-

чающим ионом [72, 73] такие соединения могут характеризоваться большим стоксовым сдвигом, например поглощать в ультрафиолетовом или видимом диапазоне спектра и излучать в красной или ближней инфракрасной области. Это наряду с их низкой стоимостью, простотой внедрения в полимеры и возможностью получения оптически прозрачных пластин является очень обнадеживающим для их использования в ЛСК.

Нулевое перекрытие спектров поглощения и излучения совсем недавно обнаружено для люминофоров на основе Sm^{2+} [74]. На рис. 3 приведены спектры поглощения и излучения люминофоров Sm^{2+} в матрице SrB_4O_7 . Как видно, спектр поглощения имеет широкую полосу, в то время как спектр излучения состоит из основной полосы при 686 нм и ряда менее интенсивных полос в более длинноволновом диапазоне (до 820 нм). Коэффициент поглощения составляет примерно 300 см^{-1} при длине волны 500 нм и $0,1 \text{ см}^{-1}$ при 686 нм.

Измеренная квантовая эффективность люминесценции составляет более 90 %. Хотя линии излучения на несколько больших длинах волн являются предпочтительными для ЛСК, но все же это одна из лучших люминесцентных систем, найденных на сегодня. Кроме того, установлено, что если в эту систему ввести ионы Eu^{2+} , то ее свечение увеличивается. Хотя роль европия до конца не изучена, обнаружено, что хорошие результаты получаются при равном количестве европия и самария в матрице. Вполне возможно, что в данном случае свет поглощается ионом Eu^{2+} с последующей передачей энергии и излучением Sm^{2+} .

Низкую квантовую эффективность люминесценции и малые коэффициенты экстинкции имеет большинство красителей на основе неорганических ионов. Поэтому они должны вводиться в матрицу в высоких концентрациях, а, учитывая их малую растворимость, их использование в ЛСК очень проблематично. Решение этой проблемы предложено в работе [17], в которой объединили лантаноидные неорганические ионы «антенной» из органических красителей. Как показано в работе [75], ион Eu^{3+} образует

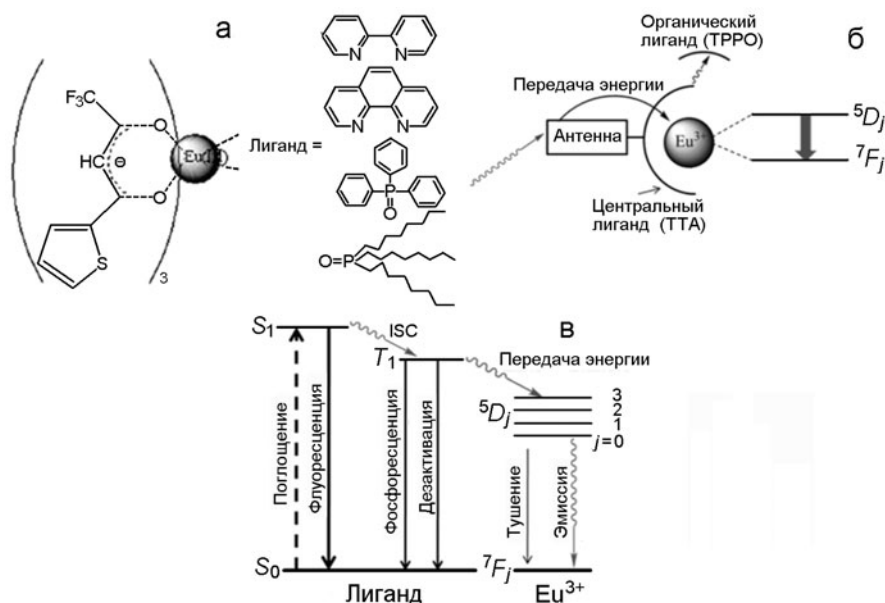


Схема 2. Процессы, протекающие в комплексах Eu³⁺ с органическим лигандом.

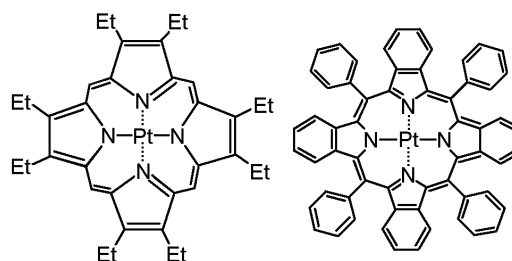
комплекс с центральным органическим лигандом теноилтрифторацетоном (ТТА) и связанным с ним органическим лигандом трифенилфосфиноксидом (ТРРО), т. е. «антенной» (схема 2, а). Такого рода сложные молекулы испускают интенсивную и узкую флуоресценцию при 613 нм с квантовым выходом около 73 % [76] в результате передачи возбуждения от общей «антенны», как показано на схеме 2, б, к иону Eu³⁺ по безызлучательному каналу, а Eu³⁺ уже излучает энергию. Передача энергии от органического лиганда к иону Eu³⁺ обычно происходит тремя путями (схема 2, в): вначале свет поглощается «антенной», при этом состояние центрального лиганда S₀ переходит в S₁-состояние по π—π*-переходу, затем возбужденное состояние центрального лиганда передает энергию на его триплетное состояние путем интеркомбинационной конверсии (ISC) и, наконец, энергия триплетного состояния лиганда передается безызлучательно на ион Eu³⁺, который излучает флуоресценцию по переходу ⁵D_J—⁷F_J.

Как показано в работе [77], в стандартизованных условиях при облучении светом со спектром, близким к спектру Солнца, при мощности светового потока около 100 мВт/см² не наблюдается никакого перекрытия между спектрами поглощения и флуоресценции в указанной системе. Снижение эффективности преобразования энергии ЛСК с использованием такого «антенного» красителя происходит в десять раз медленнее, чем в ЛСК с использованием обычного красителя.

В работе [78] синтезированы новые комплексы платины и палладия — с шиффовыми основаниями,

но их квантовые выходы флуоресценции оказались небольшими.

Перспективным является введение в полимерную матрицу растворимых комплексов металлов, содержащих органические лиганды. Для получения таких композиций необходимо, чтобы комплексы металлов с органическими лигандами хорошо растворялись в полимере и этот процесс не приводил к тушению люминесценции. Как показали эксперименты, этим условиям удовлетворяют платиновые комплексы [79—81]. Значение экстинкции в максимуме поглощения (5·10³ М⁻¹·см⁻¹ при λ = 570 нм) и величина стока сдвига (100 нм) позволили авторам рекомендовать соединения на основе платины для использования в ЛСК. Недостатком этих комплексов можно назвать высокую стоимость платины, некоторую несогласованность спектральных характеристик солнечного излучения, кремниевых ФЭП и красителей. Однако это не ограничивает возможностей их использования в многослойных и многокомпактных ЛСК. С этой целью исследовали также комплексы рутения с производными бипиридила и фенантролина [82]. Хорошей фотостабильностью и неплохим свечением обладают порфириновые комплексы платины [83].



В работе [84] представлен новый люминофор $\text{LiSrPO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$, который, по мнению авторов публикации, является неплохим кандидатом при его использовании для преобразования света в кремниевых солнечных ячейках. Этот люминофор имеет интенсивные широкие полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой области и интенсивное излучение около ~ 1000 нм, идеально подходящее к максимальной спектральной чувствительности кремниевых солнечных ячеек. Ионы $\text{Eu}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$ могут быть эффективными донорно-акцепторными парами, причем за счет переноса поглощенной энергии с иона Eu^{2+} на ион Pr^{3+} можно значительно повысить интенсивность излучения этого люминофора. В будущем синтез люминофора следовало бы объединить с сотовыми кремниевыми солнечными элементами, чтобы проверить, в какой степени это может способствовать повышению эффективности функционирования такой электрической ячейки.

В работе [85] предложен новый оптимальный способ разработки люминесцентных концентраторов солнечной энергии на основе цианопорфиразиновых комплексов иттербия. Созданы образцы устройств, которые преобразуют световую энергию в электрическую наравне с лучшими мировыми образцами. Для создания рабочей модели ЛСК получали пленки толщиной 250 мкм на основе фотоотверждаемой полимерной композиции, содержащей специально синтезированные люминофоры — органические комплексы иттербия. После этого пленки склеивали с массивным стеклом толщиной 1 см, а сами фотоэлементы прикрепляли к торцам этой же стеклянной пластины.

Вполне возможно, что для повышения эмиссии люминофоров можно использовать плазмонные эффекты благородных металлов, как это можно было видеть на примере органических красителей. Так, в частности, характеристики частиц серебра подходят для повышения флуоресцентного выхода в красной и ближней ИК-области спектра, и их положительный эффект экспериментально продемонстрирован довольно давно [64].

Другой способ — использование наночастиц TiO_2 , аэросила, цеолита и т. п. В качестве связующих веществ могут применяться, например, полиимиды, содержащие соответствующие фракции наночастиц TiO_2 . К сожалению, не так легко сделать хороший слой люминофорных частиц, диспергированных в таком связующем, из-за несовместимости ингредиентов, поглощения солнечного света связующим или его нестабильности при действии света. До сих пор были получены лишь тонкие слои (до 20 мкм) с небольшим разбросом по толщине, хотя требуются

более толстые слои, поскольку приемлемое поглощение данного материала составляет около 30 мкм [74].

Таким образом, видно, что материалы с редкоземельными ионами являются перспективными соединениями для использования в ЛСК по нескольким причинам. Они имеют пониженную реабсорбцию, так как либо излучают на энергетические уровни выше основного, либо при возбуждении происходит безызлучательный распад до уровня, который не может возбуждаться непосредственно. Они также могут сочетаться с хорошо поглощающими органическими молекулами, которые способны передавать свою энергию на редкоземельный ион и, таким образом, быть кандидатом для применения в ЛСК [86]. К их недостаткам следует отнести очень низкий коэффициент поглощения, а это означает, что для их применения необходимо довольно большие концентрации, что ограничивается их растворимостью в полимерной матрице.

Квантовые точки

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают наночастицы или, как их еще называют, квантовые точки (КТ). Как известно [87], квантовая точка — это частица полупроводникового материала с размером экситона в этом материале (обычно 1—10 нм), внутри которой потенциальная энергия электронно-дырочной пары ниже, чем за ее пределами, таким образом, движение экситона в такой частице ограничено во всех трех измерениях. В результате электронные и оптические свойства квантовых точек занимают промежуточное положение между объемным полупроводником и дискретной молекулой и зависят от размера и формы частиц.

Квантовые точки имеют преимущества перед органическими люминофорами: их спектры поглощения намного шире и захватывают УФ-область солнечного спектра; положение полос поглощения в их спектрах может изменяться в некоторых пределах просто выбором размера нанокристаллов; они значительно более фотостойкие и имеют длительный срок службы; они характеризуются достаточно большим стоковым сдвигом, что дает возможность уменьшить потери концентраторов из-за реабсорбции [19]; ширина полос поглощения и излучения связана с распределением по размерам, что позволяет избежать перекрытия этих полос путем создания КТ, характеризующихся узким распределением по размерам. Причем независимо от способа возбуждения и длины волны возбуждающего света спектр люминесценции остается неизменным для данного размера КТ. Объясняется это тем, что излучательные

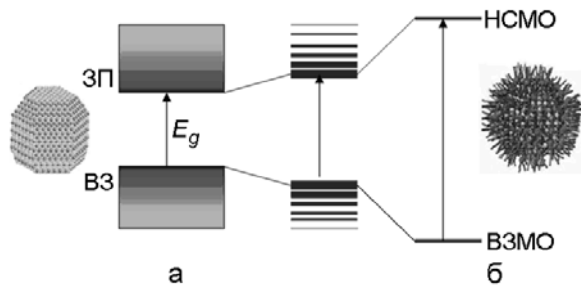


Рис. 4. *a* — Трансформация электронного строения полупроводника при переходе от конденсированного состояния к молекулярному при уменьшении размера частиц (ВЗ — валентная зона, ЗП — зона проводимости, ВЗМО — верхняя занятая молекулярная орбиталь, НСМО — нижняя свободная молекулярная орбиталь); *б* — квантовая точка, покрытая «шубой» стабилизатора [91].

переходы возможны лишь с низшего возбужденного состояния на высший основной уровень.

В целом, как видно, выгоды квантовых точек заключены в их управляемости. Могут быть синтезированы КТ различных размеров с целью получения желательных спектров поглощения и излучения. Квантовые точки могут иметь достаточно высокие выходы люминесценции, что обуславливает широкое применение этих КТ в оптических сенсорах [88]. Еще одно преимущество, присущее нанокристаллам, — возможность использования длины волны возбуждения, далеко отстоящей от длин волн их эмиссии (>100 нм). Поглощающий порог КТ может быть настроен путем разумного выбора размера частицы (см. рис. 4). Коллоидные квантовые точки InP, например, способны к поглощению всего видимого света [89]. Кристаллическое полупроводниковое строение КТ делает их более стабильными, чем органические красители [90].

Квантовые точки как люминофоры для люминесцентных солнечных концентраторов впервые предложены в работе [19], в которой предполагалось достижение эффективности концентратора до 20 % при использовании солнечных батарей в сочетании с высокой квантовой эффективностью КТ. Как упоминалось выше, КТ имеют хорошую светостойкость в твердой матрице, однако за ее пределами они очень чувствительны к присутствию кислорода при освещении [92—94]. Включение КТ в твердую матрицу может приводить к фиолетовому смещению как их спектров поглощения, так и спектров эмиссии, вызванному окислением поверхности КТ в процессе их изготовления [95]. В дополнение можно сказать, что фиолетовое смещение полосы эмиссии и ее интенсивность в ЛСК на основе КТ также зависит и от природы матрицы. Так, например, КТ CdSe/ZnS в твердой матрице теряют 22,5—96 % излучательной

интенсивности по сравнению с интенсивностью в растворах [96]. Это может быть вызвано кластеризацией частицы вследствие снижения растворимости в полимерной матрице, что приводит к повышению рассеивания, а также поглощения излучающего света матрицей.

Размер кластера наночастицы (квантовой точки) можно формировать в процессе изготовления концентратора. Так, при увеличении температуры отжига КТ CdS в пленках двуокиси кремния фотолюминесценция приобретала красное смещение из-за увеличения размера КТ [97]. В этой же работе показано, что обогащенный сульфидом кадмия слой двуокиси кремния имеет полосу поглощения, близкую к ширине запрещенной зоны массивного CdS, в то время как при низкой концентрации ширина запрещенной зоны была больше, что указывает на формирование квантово-размерных частиц этого полупроводника и согласуется с вычислениями в рамках метода сильной связи.

Квантовые точки PbS имеют достаточно интенсивную полосу поглощения, которая простирается до длин волн в ИК-области спектра [98], и характеризуются большим стоксовым сдвигом (122 нм). В то же время квантовые точки CdSe/ZnS, предложенные в работе [99], имеют край поглощения при 680 нм и стоксово смещение 23 нм. Недостатком КТ PbS является то, что молярный коэффициент экстинкции ($3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) на порядок ниже, чем при использовании CdSe/ZnS ($2 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Поглощение в красной области КТ на основе CdSe/ZnS также имеет меньший коэффициент экстинкции, но из-за того, что спектр поглощения является более широким, для этих материалов благодаря квантово-размерному эффекту полная эффективность поглощения должна быть значительно выше в диапазоне от голубой до желтой части спектра. Действительно, как показали результаты исследований, люминесцентный квантовый выход для частиц PbS ниже (30 %), чем для частиц на основе халькогенидов кадмия (50 %). Как результат, оптическая эффективность* солнечных концентраторов для КТ на основе сульфида свинца составляет только 12,6 %.

В табл. 2 приведены спектральные свойства ряда органических люминофоров, в том числе проводящих полимеров, данные об оптической эффективности ЛСК на их основе и, для сопоставления,

* Интегральная оптическая эффективность равна $\eta_{\text{opt}} = I_{\text{edge}} A_{\text{top}} / I_{\text{det}} A_{\text{edge}}$, где I_{edge} — ток короткого замыкания в цепи фотоэлемента, соединенного с ЛСК; I_{det} — ток короткого замыкания измеряемого солнечного элемента под прямым источником света; A_{top} — область ЛСК, освещенная источником света; A_{edge} — область сбора света с края ЛСК.

Таблица 2

Спектроскопические свойства используемых при изготовлении ЛСК люминофоров: ϕ — квантовый выход люминесценции; $\varepsilon_{\text{макс}}$ — коэффициент экстинкции на длине волны максимума поглощения; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ — длина волны в максимуме флуоресценции; СТС — стоксов сдвиг; η_{opt} — оптическая эффективность; $\eta_{\text{ст}}$ — стоксова эффективность, определенная как $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}/\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$

Материал	ϕ	$\varepsilon_{\text{макс}}$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм	СТС, нм	η_{opt}	$\eta_{\text{ст}}$
Родамин В	0,95	$1,5\cdot 10^5$	550	629	79	2,6	0,87
LDS698	0,11	$6,9\cdot 10^4$	466	685	219	0,6	0,68
LDS821	0,09	$7,7\cdot 10^4$	557	802	246	0,5	0,69
MDMO-PPV	0,45	$2,8\cdot 10^4$	460	592	132	1,0	0,78
МЕН-DOO-PPV	0,48	$6,9\cdot 10^4$	467	593	127	0,9	0,79
Флуореновый полимер Red F	0,67	$1,8\cdot 10^7$	413	657	244	3,4	0,63
CdSe/ZnS	0,50*	$3,6\cdot 10^6$	376	623	248	0,3	0,60

* Значение приведено от производителя.

соответствующие характеристики для КТ CdSe/ZnS [21]. Как видно, по оптической эффективности ЛСК на основе КТ уступают концентраторам на основе органических люминофоров, что может быть связано с относительно невысоким квантовым выходом эмиссии КТ. Увеличение квантового выхода излучения КТ до величины, которую имеет родамин В (около 95%), привело бы к значительному повышению оптической эффективности ЛСК на основе КТ.

В работе [100] сравнили самопоглощение ряда люминофоров в моделях жидкого ЛСК: КТ CdSe, родамин 6Ж, люмоген оранжевый, красный и коллоидные гетероструктуры типа ядро/оболочка CdTe/CdSe, CdTe/CdSe/ZnS. Полученные результаты показали, что перепоглощение в наноструктурах CdTe/CdSe и CdTe/CdSe/ZnS пренебрежимо мало по сравнению с другими исследованными люмино-

форами, а это указывает на то, что коллоидные КТ типа ядро/оболочка являются перспективными материалами для ЛСК, поскольку с их использованием можно значительно минимизировать потери эффективности индуцированного самопоглощения. Более того, их излучение в ближней инфракрасной области (900 нм) имеет большое значение для применения в ЛСК, так как соответствует области максимального спектрального отклика кристаллических кремниевых солнечных элементов. В этом спектральном диапазоне органические красители вообще работают плохо из-за сочетания низких квантовых выходов (~50% или ниже [101]) и низкой светостойкости.

Кроме того, широкие спектры поглощения коллоидных гетероструктур типа ядро/оболочка делают их превосходными собирателями света, что должно способствовать дальнейшему увеличению излучае-

мого светового потока. Таким образом, очевидно, что использование гетероструктур типа ядро/оболочка в ЛСК может иметь значительные преимущества по сравнению с другими часто используемыми люминофорами. Однако остается проверить возможность диспергирования этих структур в подходящие полимерные матрицы без потери их эффективности.

В том же направлении в работе [102] исследованы свойства цилиндрических ЛСК с КТ сульфида свинца в ближней инфракрасной области. Изготовлены сплошные и полые цилиндры из композита КТ в ПММА, полученном радикальной полимеризацией. Измерена фотостабильность и выход фототока в лабораторных условиях и в условиях окружающей среды. Экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими расчетами, которые демонстрируют, что полый концентратор имеет более высокое поглощение падающего излучения и низкую реабсорбцию по сравнению с образцами со сплошной цилиндрической и плоской поверхностью с аналогичными геометрическими параметрами, в результате чего характеризуются более высокой оптической эффективностью.

Способы синтеза квантовых точек тоже оказывают существенное влияние на размер частиц и квантовый выход эмиссии. Так, при получении КТ сульфида кадмия в системах на основе таких полимерных стабилизаторов, как желатин, поливиниловый спирт и др., в присутствии избытка соли кадмия относительно количества, необходимого для связывания сульфид-ионов, наблюдалось уменьшение размера наночастиц CdS и сужение распределения их по размеру [103, 104]. Напротив, в системах, содержащих стабилизатор полиэтиленмин (ПЭИ), избыток CdSO₄ при синтезе приводит к укрупнению наночастиц CdS и повышению полидисперсности коллоида. Кроме того, имеет большое значение последовательность введения в исходный раствор ПЭИ растворов реагентов CdSO₄ и Na₂S. Так, синтез по схеме «сперва Cd затем S» позволяет получать более мелкие и монодисперсные частицы CdS по сравнению с обратной схемой [105, 106]. Изменение процедуры синтеза КТ CdS влияет и на их люминесцентные свойства.

Кроме КТ CdS, с использованием стабилизаторов полиэтиленмина и гуанидинсодержащих дендримеров получены высоколюминесцентные КТ CdSe, CdS_xSe_{1-x} и CdTe с размерами частиц около 2 нм [105—108]. При исследовании свойств этих квантовых точек установлено, что главным фактором, влияющим на образование ультрамалых наночастиц халькогенидов кадмия, является формирование комплексов при участии аминогрупп стабилизаторов и ионов кадмия в исходных растворах и координа-

ционно-ненасыщенных атомов кадмия на поверхности КТ. Установлены значительные и полностью обратимые температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции и положения максимума в спектрах поглощения КТ CdS, стабилизированных ПЭИ в водных растворах и пленках. В то же время следует отметить, что квантовые выходы люминесценции этих материалов (до 40 % в полимерной матрице) недостаточно высокие для их использования в ЛСК.

В принципе, преобразование солнечного света в разработанных до настоящего времени ЛСК на квантовых точках [21, 96—98, 102, 109, 110] ограничено низким квантовым выходом флуоресценции коммерчески доступных КТ и их недостаточно стабильными характеристиками [111, 112]. Некоторые из этих проблем могут быть решены за счет использования плазмонного взаимодействия КТ и металлических наночастиц [113—115].

Так, в работах [113—115] продемонстрировано плазмонное возбуждение флуоресценции КТ CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка с участием наночастиц золота. Установлено, что существует оптимальная концентрация наночастиц Au, при которой наблюдается наиболее интенсивная эмиссия КТ [115], что может быть обусловлено природой связи и расстоянием между квантовыми точками и наночастицами золота [114]. В то же время замечено, что при более высоких концентрациях наночастиц Au происходит безызлучательная передача энергии от КТ к наночастицам золота, что приводит к снижению эмиссии. Таким образом, видно, что плазмонные взаимодействия можно использовать для увеличения эффективности возбуждения и излучения КТ и, следовательно, для повышения эффективности ЛСК, а уменьшением концентрации наночастиц благородных металлов можно достичь снижения как реабсорбции, так и стоимости ЛСК на основе таких материалов.

Очень важным фактором является долгосрочная стабильность концентраторов, уменьшение энергетических потерь при их эксплуатации. Следовательно, люминесцентные КТ, особенно со структурой ядро/оболочка [110—112], обладающие довольно интенсивной люминесценцией, должны быть намного более стабильными при освещении и устойчивыми к фотообесцвечиванию по сравнению с другими люминофорами. Здесь необходимо указать на процесс деградации КТ в концентраторах, заключающийся в фотоокислении поверхности квантовых точек присутствующим кислородом, который может индуцировать фотохимические процессы во внешней оболочке.

Одной из основных причин, препятствующих использованию КТ в коммерческих устройствах, является их токсичность, так как многие квантовые точки состоят из токсичных элементов, включая CdX ($X = S, Se, Te$) да и сам кадмий, PbX ($X = S, Se, Te$), HgX ($X = S, Se, Te$) и XAs ($X = Ga, In$). В исследованиях таких КТ, особенно в связи с их биологическими приложениями [116—119], предпринимаются попытки решения этого вопроса. Кроме того, синтезированы коллоидные КТ, состоящие из менее токсичных материалов, в том числе ZnX ($X = S, Se$), InX ($X = P, Sb$), Bi_2S_3 , CZTS ($Cu-Zn-Sn-S$), CIGS ($Cu-In-Ga-S$), $CuZnInS$ [18], а также оксида цинка [120, 121]. При использовании конструкции ядро/оболочка также можно значительно уменьшить токсичность КТ путем нанесения на токсичное ядро оболочки из нетоксичных полупроводников. Примерами являются $CdSe/ZnSe$, CdS/ZnS и $CdSe/CdS/ZnS$, когда ядро кристалла квантовой точки, например $CdSe$ или $CdTe$, покрыто тонким слоем другого полупроводника с большей величиной энергетической щели, например CdS , ZnS или $ZnSe$ [116]. Это позволяет улучшить фотостабильность кристаллического ядра, предотвращает тушение экситонов и агрегацию частиц, в результате чего растет квантовый выход флуоресценции. Например, биосовместимые КТ $CdSe$, покрытые оболочкой из ZnS и ковалентно связанные с биомолекулами посредством меркаптоуксусной кислоты, светятся в 20 раз ярче и в 100 раз устойчивее к фотодegradации, чем молекулы родамина 6Ж, имеющего квантовый выход, близкий к единице [117]. Можно использовать токсичные КТ с нетоксичным полимерным покрытием, например наноккомпозит КТ $CdTe$ — желатина [122] и ряд других архитектур полимер — квантовая точка [123], а также внедрять их в неорганические пористые матрицы, как это отмечалось выше при обсуждении люминофоров с органическими красителями. Следует отметить, что хотя работы по капсулированию квантовых точек, например CdS , в неорганические матрицы хорошо известны [124—127], в ЛСК такие материалы не нашли широкого применения, по-видимому, из-за низкой излучательной способности, а также технологических трудностей получения высококачественных прозрачных материалов на их основе. Как исключение можно упомянуть хорошо известные цветные люминесцирующие оптические стекла, использующиеся для изготовления светофильтров типа ЖС и ОС, центры окраски и излучения в которых образованы нанокристаллами сульфидов, селенидов и сульфоселенидов металлов.

Растворимость КТ в матрице, их совместимость сильно зависят от поверхностных групп, контактирующих с молекулами полимера, и, следовательно,

их можно регулировать путем функционализации квантовых точек. Возможными лигандами на их поверхности являются алкилтиолы, фосфины, фосфиноксиды, фосфаты, амиды, амины, карбоновые кислоты и азотсодержащие ароматические соединения, которые могут обеспечить растворимость КТ в различных водных и органических средах. Таким образом, во многих мономерах можно диспергировать КТ во время их синтеза в присутствии растворимого стабилизатора или при выполнении процедуры обмена лигандов до полимеризации [123]. Хотя был протестирован ряд различных полимеров [123], ПММА остается стандартным полимером, используемым в качестве матрицы ЛСК, благодаря своей отличной прозрачности, высокому показателю преломления (1,5) и простоте технологического решения. К сожалению, КТ с высокой люминесцирующей способностью обычно синтезируют с использованием неполярных гидрофобных лигандов и, следовательно, они не очень легко растворяются в метилметакрилате из-за его полярной природы. В результате эти смеси образуют непрозрачные пленки из-за агрегации КТ, в которых люминесценция частично или полностью тушится, как это имеет место в агрегатах квантовых точек $CdTe$ [128]. Для того чтобы диспергировать такие КТ в мономере, предпочтительно использовать лаурилметакрилат — мономер, который является более гидрофобным и позволяет создавать прозрачные пленки [8, 129]. Чтобы создать более-менее приемлемый полимер для ЛСК, лаурилметакрилат сополимеризуют с этиленгликольдиметакрилатом, который стимулирует сшивание полимера, в соотношении 80 % первого и 20 % второго [109] с получением поли(лаурилметакрилат-со-этиленгликоль диметакрилата). Квантовые точки, в частности $CdSe/ZnS$ и $CdTe$, также могут быть чувствительными к атаке радикалов, возникающих в ходе полимеризации и являющихся тушителями свечения [130, 131], что также должно учитываться при выборе условий изготовления ЛСК.

Из изложенного материала видно, что на данном этапе найденные квантовые точки по совокупности присущих им свойств пока не удовлетворяют всем требованиям для создания на их основе ЛСК с необходимой эффективностью.

Заключение

Как следует из материалов настоящей статьи, работы по использованию люминесценции для концентрации солнечного излучения находятся, если так можно выразиться, на промежуточном этапе развития. При этом механизмы потерь света в ЛСК можно разделить на две группы: потери эмиссии люминофором и транспортные потери испускаемого

им фотона. Потери на люминофоре, независимо от его природы, имеют физические ограничения, в том числе поглотительная и пропускная способность, квантовый выход флуоресценции, фотостабильность, термостабильность и т. п. Поскольку эти потери весьма свойственны красителям, они могут быть минимизированы только заменой люминофора. Полоса поглощения органического флуоресцентного люминофора обычно покрывает от 10 до 15 % из всего видимого спектра. Следовательно, для поглощения большей области спектра необходимо использовать смеси нескольких люминофоров, что зачастую приводит к тушению люминесценции.

В последнее время, как можно было видеть, все больше усилий исследователей направлено на использование квантовых точек в ЛСК, однако они еще не достигли нужных параметров. Кроме того, люминесцентные свойства КТ зависят как от способа синтеза, так и от методов стабилизации.

Укажем, что будущие направления в области исследований и квантовых точек, и красителей могут быть связаны с использованием плазмонных эффектов как для генерации люминесценции, например с участием металлических островковых пленок [132], так и для повышения эмиссии других люминофорных материалов, что позволяет использовать меньшее их количество с большей квантовой эффективностью ЛСК. Другой возможный путь — исследование солнечных концентраторов с применением нанопористых материалов (пористые стекла, цеолиты, массивы кремнезема и т. п.) для улучшения параметров люминофоров, таких как фотостабильность, решения проблемы реабсорбции в результате передачи энергии, а также повышения квантового выхода флуоресценции.

Можно полагать, что дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных вариантов люминесцентных концентраторных модулей, в которых концентрация светового потока позволит строить простые солнечные батареи с расширенным диапазоном длин волн с использованием нескольких стекол, каждое из которых улавливает и концентрирует свет своей частоты. В торцах таких устройств необходимо поместить солнечные батареи нужной спектральной чувствительности к тому или иному диапазону.

Европейский комитет по энергетике выдвигает условия, чтобы все вновь построенные здания к 2020 году были обеспечены энергосберегающими технологиями с использованием энергии Солнца [133, 134], что требует интеграции усилий архитекторов и исследователей ЛСК в разработке легких и доступных устройств, направленных на сбережение и повышение их энергетических параметров. И здесь

немаловажную роль должны сыграть исследования главного элемента в люминесцентных солнечных концентраторах — флуоресцентного красителя или другого люминофора.

Литература

1. *Klampafitis E., Ross D., McIntosh K. R., Richards B. S.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2009. — **93**, N 8. — P. 1182—1194.
2. *Debije M. G., Verbunt P. P. C.* // Adv. Energy Mater. — 2012. — **2**, N 1. — P. 12—35.
3. *van Sark W. G. J. H. M., Meijerink A., Schropp R. E. I.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2005. — **87**. — P. 395—409.
4. *van Sark W. G. J. H. M., Barnham K. W. J., Slooff L. H. et al.* // Opt. Express. — 2008. — **16**, N 26. — P. 21773—21792.
5. *Tsoi S.* Structured luminescent solar energy concentrators: a new route towards inexpensive photovoltaic energy : Dissertation. — Eindhoven (The Netherlands), 2012.
6. *Buffa M.* Coating for energetic and sensing applications : Ph.D. candidate. — Trento (Italy), 2012.
7. *Wiegman J. W. E.* Detailed efficiency characterisation of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin film luminescent solar concentrators: an analytic and experimental light transport study : M.Sc. Thesis. — Delft (The Netherlands), 2012.
8. *Peeters S.* Reabsorption losses in luminescent solar concentrators : Door Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van, Master in de ingenieurswetenschappen: fotonica, Academiejaar. — Ghent (Belgium), 2011.
9. *Борцов В. Н., Листратенко А. М., Антонова В. А. и др.* // Світлотехніка та електроенергетика. — 2010. — **2**. — С. 38—44.
10. *Барашков Н. Н., Муравьева Т. М., Ярославцев В. Т., Сахно Т. В.* Спектральные свойства материалов для люминесцентных солнечных концентраторов на основе модифицированного полиметилметакрилата // Ин-т монокристаллов АН Украины. Препр. — Харьков, 1991. — ИМК-91-12. — С. 33—39.
11. *Сахно Т. В., Барашков Н. Н., Крайнов И. П. и др.* Органические материалы для люминесцентных солнечных концентраторов. — М. : НИИТЭХИМ, 1992.
12. *Гриньов Б. В., Сахно Т. В., Сенчишин В. Г.* Оптично прозорі та флуоресцюючі полімери / Ред. Б. В. Гриньов. — Харків : Ін-т монокристалів НАН України, 2003. — С. 320—345.
13. *Барашков Н. Н., Глобус М. Е., Иценко А. А. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. — 1991. — **55**, № 6. — С. 906—918.
14. *Rowan B., Wilson L. R., Richards B. S.* // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. — 2008. — **14**, N 5. — P. 1312—1322.
15. *Дорошенко А. О.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — **38**, № 3. — С. 133—152. — [Theor. Exp. Chem. — 2002. — **38**, N 3. — P. 135—155 (Engl. Transl.)].

16. *Ishchenko A. A.* // Pure. Appl. Chem. — 2008. — **80**, N 7. — P. 1525—1538.
17. *Hebbink G.* Luminescent materials based on lanthanide ions: Ph. D. Thesis. — Twente (The Netherlands), 2002.
18. *Purcell-Milton F., Gun'ko Y. K.* // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 33. — P. 16687—16697.
19. *Barnham K., Marques J. L., Hassard J., O'Brien P.* // Appl. Phys. Lett. — 2000. — **76**, N 9. — P. 1197—1199.
20. *Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — **119**, N 30. — P. 7019—7029.
21. *Sholin V., Olson J. D., Carter S. A.* // J. Appl. Phys. — 2007. — **101**, N 12. — P. 123114.
22. *Richards B. S., McIntosh K. R.* // Proc. of 21st Eur. photovolt. sol. energy conf., Sept. 4—8, 2006, Dresden, Germany. — P. 185—188.
23. *Blumenfeld H., Bourdinaud M., Gibon G.* // Sol. Cells. — 1982. — **7**, N 3. — P. 311—325.
24. *Wittwer V., Stahl W., Goetzberger A.* // Sol. Energy Mater. — 1984. — **11**, N 3. — P. 187—197.
25. *Du H., Chialing Chen C., Krishnan R. et al.* // Nano Lett. — 2002. — **2**, N 11. — P. 1321—1324.
26. *Shafer F. P.* Dye laser. — New York : Springer-Verlag, 1990.
27. *El-Shahawy M. A., Mansour A. F.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. — 1996. — **7**, N 3. — P. 171—174.
28. *Baumberg I., Berezin O., Drabkin A. et al.* // Polym. Degrad. and Stabil. — 2001. — **73**, N 3. — P. 403—410.
29. *Mansour A. F., Killa H. M. A., Abd El-Wanees S., El-Sayed M. Y.* // Polym. Test. — 2005. — **24**, N 4. — P. 519—525.
30. *Kinderman R., Slooff L. H., Burgers A. R. et al.* // J. Sol. Energy Eng. — 2007. — **129**, N 3. — P. 277—282.
31. *Currie M. J., Mapel J. K., Heidel T. D. et al.* // Science. — 2008. — **321**, N 5886. — P. 226—228.
32. *Drake J. M., Lesiecki M. L., Sansregret J., Thomas W. R. L.* // Appl. Optics. — 1982. — **21**, N 16. — P. 2945—2952.
33. *Yoon J., Li L., Semichaevsky A. V. et al.* // Nature Commun. — 2011. — **2**. — P. 343.
34. *Wilson L. R., Richards B. S.* // Appl. Optics. — 2009. — **48**, N 2. — P. 212—220.
35. *Debije M. G., Verbunt P. P. C., Nadkarni P. J. et al.* // Ibid. — 2011. — **50**, N 2. — P. 163—169.
36. *Mansour A. F., El-Shaarawy M. G., El-Bashir S. M. et al.* // Polym. Int. — 2002. — **51**, N 5 — P. 393—397.
37. *Castiglione F., Lanzani G., Mele A. et al.* // J. Mater. Sci. — 2011. — **46**, N 19. — P. 6402—6407.
38. *Reda S. M.* // Sol. Energy. — 2007. — **81**, N 6. — P. 755—760.
39. *Mulder C. L., Theogarajan L., Currie M. et al.* // Adv. Mater. — 2009. — **21**, N 31. — P. 3181—3185.
40. *Курдюкова И. В., Иценко А. А.* // Успехи химии. — 2012. — **81**, № 3. — С. 258—290.
41. *Ren Y., Szablewski M., Cross G. H.* // Appl. Optics. — 2000. — **39**, N 15. — P. 2499—2506.
42. *Seybold G., Wagenblast G.* // Dyes Pigments. — 1989. — **11**, N 4. — P. 303—317.
43. *Lin M.-J., Jiménez Á. J., Burschka C. et al.* // Chem. Commun. — 2012. — **48**, N 99. — P. 12050—12052.
44. *Burgers A. R., Slooff L. H., Kinderman R., van Roosmalen J. A. M.* // Proc. of Twentieth Eur. photovoltaic solar energy conf. — WIP, Munich, Germany, 2005. — P. 394—397.
45. *Иценко А. А., Грабчук Г. П.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2009. — **45**, № 3. — С. 133—155. [Theor. Exp. Chem. — 2009. — **45**, N 3. — P. 143—167 (Engl. Transl.)].
46. *Al-Kaysi R. O., Ahn Sang T., Muller A. M., Bardeen C. J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — **8**, N 29. — P. 3453—3459.
47. *Liang Xu, Chao Liu, Zhihong Qin et al.* // Eur. J. Org. Chem. — 2013. — **2013**, N 2. — P. 300—306.
48. *Menéndez-Velázquez A., Mulder C. L., Thompson N. J. et al.* // Energy Environ. Sci. — 2013. — **6**, N 1. — P. 72—75.
49. *Mulder C. L., Reusswig P. D., Velazquez A. M. et al.* // Opt. Express. — 2010. — **18**, N S1. — P. A79—A90.
50. *Verbunt P. P. C., Kaiser A., Hermans K. et al.* // Adv. Funct. Mater. — 2009. — **19**, N 17. — P. 2714—2719.
51. *Heilmeyer G. H., Zanoni L. A.* // Appl. Phys. Lett. — 1968. — **13**, N 3. — P. 91—92.
52. *Piñol R., Lub J., Garcia M. P. et al.* // Chem. Mater. — 2008. — **20**, N 19. — P. 6076—6086.
53. *Mulder C. L., Reusswig P. D., Beyler A. P. et al.* // Opt. Express. — 2010. — **18**, N 1. — P. A91—99.
54. *El-Bashir S. M.* // J. Luminescence. — 2012. — **132**, N 7. — P. 1786—1791.
55. *Calzaferri G., Lutkouskaya K.* // Photochem. and Photobiol. Sci. — 2008. — **7**, N 8. — P. 879—910.
56. *Bruhwieler D., Calzaferri G., Torres T. et al.* // J. Mater. Chem. — 2009. — **19**, N 43. — P. 8040—8067.
57. *Брюханов В. В., Слежкин В. А., Тихомирова Н. С., Горлов Р. В.* // Вестн. Балт. Федер. ун-та им. И. Канта. — 2012. — Вып. 4. — С. 52—59.
58. *Buffa M., Carturan S., Debije M. G. et al.* // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2012. — **103**. — P. 114—118.
59. *Kastelijm M. J., Bastiaansen C. W. M., Debije M. G.* // Opt. Mater. — 2009. — **31**, N 11. — P. 1720—1722.
60. *Verbunt P. P. C., Debije M. G., Tsoi S. et al.* // Opt. Express. — 2012. — **20**, N S5. — P. A655—A668.
61. *El-Bashir S. M., Barakat F. M., AlSalhi M. S.* // J. Luminescence. — 2013. — **143**. — P. 43—49.
62. *Saraidarov T., Levchenko V., Grabowska A. et al.* // Chem. Phys. Lett. — 2010. — **492**, N 1—3. — P. 60—62.
63. *Aslan K., Holley P., Geddes C. D.* // J. Mater. Chem. — 2006. — **16**, N 7. — P. 2846—2852.
64. *Wilson H. R.* // Sol. Energy Mater. — 1987. — **16**, N 1—3. — P. 223—234.
65. *Holland W. R., Hall D. G.* // Opt. Lett. — 1985. — **10**, N 8. — P. 414—416.
66. *Gartmann N., Brühwiler D.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2009. — **48**, N 34. — P. 6354—6356.
67. *Hinsch A., Zastrow A., Wittwer V.* // Sol. Energy Mater. — 1990. — **21**, N 2/3. — P. 151—164.
68. *Weber W. H., Lambe J.* // Appl. Optics. — 1976. — **15**, N 10. — P. 2299—2300.
69. *Reisfeld R., Kalisky Y.* // Nature. — 1980. — **283**, N 5744. — P. 281—282.
70. *Wilson L. R., Rowan B. C., Robertson N. et al.* // Appl. Optics. — 2010. — **49**, N 9. — P. 1651—1661.

71. Moudam O., Rowan B. C., Alamiry M. et al. // Chem. Commun. — 2009. — N 43. — P. 6649—6651.
72. Biju S., Raj D. B. A., Reddy M. L. P., Kariuki B. M. // Inorg. Chem. — 2006. — **45**, N 26. — P. 10651—10660.
73. Werts M. H. V., Jukes R. T. F., Verhoeven J. W. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — **4**. — P. 1542—1548.
74. de Boer D. K. G., Broer D. G., Debije M. G. et al. // Opt. Express. — 2012. — **20**, N S3. — P. A395—A405.
75. Guan J. B., Chen B., Sun Y. Y. et al. // J. Non-Cryst. Solids. — 2005. — **351**, N 10/11. — P. 849—855.
76. Teotonio E. E. S., Fett G. M., Brito H. F. et al. // J. Luminescence. — 2008. — **128**, N 2. — P. 190—198.
77. Wang T., Zhang J., Ma W. et al. // Sol. Energy. — 2011. — **85**, N 11. — P. 2571—2579.
78. Borisov S. M., Saf R., Fischer R., Klimant I. // Inorg. Chem. — 2013. — **52**, N 3. — P. 1206—1216.
79. Reisfeld R. // Eng. & Earth Sci., Indian Sci. Congr. Assoc., Calcutta. — 1997. — P. 123—136.
80. Sperline R. P., Dickson M. K., Roundhill D. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1977. — N 2. — P. 62—63.
81. Dickson M. K. // Inorg. Chem. — 1982. — **21**, N 10. — P. 3857—3858.
82. Cook M. J., Lewis A. P., McAuliffe G. S. G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II. — 1984. — **2**, N 8. — P. 1293—1301.
83. Thompson M. // MRS Bull. — 2007. — **32**, N 09. — P. 694—701.
84. Chen Y., Wang J., Liu C. et al. // Opt. Express. — 2013. — **21**, N 3. — P. 3161—3169.
85. Григорьев И. С., Клапущина Л. Г., Лермонтова С. А. и др. // Nanotechnology in Russia. — 2012. — **7**, N 9/10. — P. 53—58.
86. Reisfeld R. // J. Less-Common. Met. — 1983. — **93**, N 2. — P. 243—251.
87. Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline materials. — Cambridge : Cambridge Int. Sci. publ., 2004.
88. Liu L., Peng Q., Li Y. // Inorg. Chem. — 2008. — **47**, N 11. — P. 5022—5028.
89. Micic O. I., Cheong H. M., Fu H. et al. // J. Phys. Chem. B. — 1997. — **101**, N 25. — P. 4904—4912.
90. Chatten A. J., Barnham K. W. J., Buxton B. F. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2003. — **75**, N 3/4. — P. 363—371.
91. Васильев Р. Б., Дирин Д. Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение — М. : ФНМ, 2007.
92. Wang X., Zhang J., Nazzari A., Xiao M. // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **83**, N 1. — P. 162—164.
93. Lomascolo M., Cretn A., Leo G. et al. // Ibid. — **82**, N 3. — P. 418—420.
94. de Mello Donega C., Hickey S. G., Wuister S. F. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — **107**, N 2. — P. 489—496.
95. Reda S. M. // Acta Materialia. — 2008. — **56**, N 2. — P. 259—264.
96. Gallagher S. J., Norton B., Eames P. C. // Sol. Energy. — 2007. — **81**, N 6. — P. 813—821.
97. Schüler A., Python M., del Olmo M. V., de Chambrier E. // Sol. Energy. — 2007. — **81**, N 9. — P. 1159—1165.
98. Shcherbatyuk G. V., Inman R. H., Wang C. et al. // Appl. Phys. Lett. — 2010. — **96**, N 19. — P. 191901.
99. Kennedy M., McCormack S. J., Doran J., Norton B. // Sol. Energy. — 2009. — **83**, N 7. — P. 978—981.
100. Krumer Z., Pera S. J., Van Dijk-Moes R. J. A. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2013. — **111**. — P. 57—65.
101. Zastrow A. // Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng. — 1994. — **2255**. — P. 534—547.
102. Inman R. H., Shcherbatyuk G. V., Medvedko D. et al. // Opt. Express. — 2011. — **19**, N 24. — P. 24308—24313.
103. Раевская А. Е., Строюк А. Л., Кучмий С. Я. // Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — **39**, № 3. — С. 153—160. — [Theor. Exp. Chem. — 2003. — **39**, N 3. — P. 158—165 (Engl. Transl.)].
104. Строюк А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я. Химия, физика и технология поверхности. — 2009. — № 15. — С. 215—245.
105. Раевская А. Е., Гродзюк Г. Я., Строюк А. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — **46**, № 4. — С. 225—229. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 4. — P. 273—278 (Engl. Transl.)].
106. Rayevska O. E., Grodzjuk G. Ya., Dzhagan V. M. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 51. — P. 22478—22486.
107. Гродзюк Г. Я., Раевская А. Е., Строюк А. Л. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 6. — С. 346—352. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 6. — P. 361—366 (Engl. Transl.)].
108. Раевская А. Е., Гродзюк Г. Я., Строюк А. Л. и др. // Там же. — 2010. — **46**, № 6. — С. 397—402. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — **46**, N 6. — P. 416—421 (Engl. Transl.)].
109. Bomm J., Büchtemann A., Chatten A. J. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2011. — **95**, N 8. — P. 2087—2094.
110. Hyldahl M. J., Bailey S. T., Wittmershaus B. P. // Sol. Energy. — 2009. — **83**, N 4. — P. 566—573.
111. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S. // — 2008. — **5**, N 9. — P. 763—775.
112. Ma Q. F., Chen J. Y., Wu X. et al. // J. Luminescence. — 2011. — **131**. — P. 2267—2272.
113. Chandra S., Kennedy M., Doran J. et al. // Proc. of 26th Eur. photovoltaic solar energy conf. and exhibition, Hamburg, Germany, Sept. 5—9, 2011.
114. Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A. et al. // Nano Lett. — 2002. — **2**, N 12. — P. 1449—1452.
115. Chandra S., Doran J., McCormack S. J. et al. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. — 2012. — **98**. — P. 385—390.
116. Tansil N. C., Zhiqiang Gao // Nanotoday. — 2006. — **1**, N 1. — P. 28—37.
117. Chan W. C. W., Nie S. M. // Science. — 1998. — **281**, N 5385. — P. 2016—2018.
118. Hoshino A., Fujioka K., Oku T. et al. // Nano Lett. — 2004. — **4**, N 11. — P. 2163—2169.
119. Kirchner C., Liedl T., Kudera S. et al. // Ibid. — 2005. — **5**, N 2. — P. 331—338.
120. Liu D. P., Li G. D., Su Y., Chen J. S. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — **45**, N 43. — P. 7370—7373.
121. Bourlinos A. B., Stassinopoulos A., Anglos D. et al. // Small. — 2006. — **2**, N 4. — P. 513—516.
122. Byrne S. J., Williams Y., Davies A. et al. // Ibid. — 2007. — **3**, N 7. — P. 1152—1156.

123. Tomczak N., Janczewski D., Han M. Y., Vancso G. J. // *Progr. Polym. Sci.* — 2009. — **34**, N 5. — P. 393—430.
124. Shaohua Shen, Liejin Guo // *Mater. Res. Bull.* — 2008. — **43**, N 2. — P. 437—446.
125. Su Young Ryu, Choi J., Balcerski W. et al. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2007. — **46**, N 23. — P. 7476—7488.
126. Su Young Ryu, Balcerski W., Lee T. K., Hoffmann M. R. // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — **111**, N 49. — P. 18195—18203.
127. Hirai T., Nanba M., Komazawa I. // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2003. — **268**, N 2. — P. 394—399.
128. Koole R., Liljeroth P., Donega C.D. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2006. — **128**, N 32. — P. 10436—10441.
129. Lee J., Sundar V. C., Heine J. R. et al. // *Adv. Mater.* — 2000. — **12**, N 15. — P. 1102—1105.
130. Woelfle C., Claus R. O. // *Nanotechnology.* — 2007. — **18**, N 2. — P. 025402.
131. Zhang H., Wang C. L., Li M. J. et al. // *Chem. Mater.* — 2005. — **17**, N 19. — P. 4783—4788.
132. Aslan K., Badugu R., Lakowicz, J. R., Geddes C. D. // *J. Fluorescence.* — 2005. — **15**, N 2. — P. 99—104.
133. Verbunt P. P. C., Debije M. G. // *Proc. of Photovoltaic technol. world renewable energy Congr., Linkoping, Sweden, May 8—13, 2011.* — P. 2751—2758.
134. *Directive 2010/31/EU of the European parliament and of the council of 19 May 2010 on the energy performance of buildings.* — V. 2010.

Поступила в редакцію 3 декабря 2013 г.

Світловипроміюючі матеріали — активні компоненти люмінесцентних сонячних концентраторів

В. М. Гранчак¹, Т. В. Сахно², С. Я. Кучмий¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Полтавський університет економіки і торгівлі
вул. Ковалю, 3, Полтава 36014, Україна

Розглянуто сучасні досягнення у дослідженні флуоресцентних матеріалів різної природи — органічних барвників, координаційних сполук металів, напівпровідникових квантових точок, які використовуються при розробленні люмінесцентних сонячних концентраторів. Проаналізовано переваги різних типів люмінофорів та їх недоліки, а також вплив плазмонних ефектів у наночастинках металів, природи матриці тощо на ефективність люмінесценції концентраторів.

Ключові слова: люмінесценція, органічні барвники, комплекси металів, напівпровідникові квантові точки.

Light Emitting Materials – the Active Components of Luminescent Solar Concentrators

В. М. Гранчак¹, Т. В. Сахно², С. Я. Кучмий¹

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: granchakvm@ukr.net

² Poltava University of Economics and Trade
Vul. Kovalya, 3, Poltava 36014, Ukraine

The modern achievements in the study of fluorescent materials of different nature – organic dyes, metal coordination compounds, semiconductor quantum dots which are used in the development of luminescent solar concentrators are considered. The advantages and disadvantages of different types of phosphors as well as the impact of plasmonic effects in metal nanoparticles, the nature of the matrix, etc. on the efficiency of fluorescent concentrators are analyzed.

Key words: luminescence, organic dyes, metal complexes, semiconductor quantum dots.